

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE L'ACIDE BORIQUE

ET

DES BORATES

THÈSE

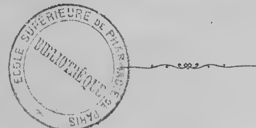
PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le décembre 1867,

PAR

ÉDOUARD PEYRUSSON
Né à Limoges (Haute-Vienne)

Préparateur particulier de M. Lutz,
Interne des hôpitaux de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, etc.,
Pharmacien de 1re classe



PARIS
E. THUNOT ET Ce, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE
RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON
1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DE L'ACIDE BORIQUE

ET

DES BORATES

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Le décembre 1867,

pour obtenir le titre de pharmacien de première classe

PAR

ÉDOUARD PEYRUSSON

Né à Limoges (Haute-Vienne)

Interne des hôpitaux de Paris,
Membre de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques, etc.



PARIS

E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON

1867

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Buignet, Professeur titulaire.
A. Milne Edwards, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. Caventou.

PROFESSEURS.

MM. Bussy	Chimie inorganique.
Berthelot	Chimie organique.
Lecanu	Pharmacie.
Chevallier	Pharmacie.
Chatin	Botanique.
A. Milne Edwards	Zoologie.
N.	Toxicologie.
Buignet	Physique.
Planchon	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. Baillon.
Regnauld.

AGRÉGÉS.

MM. Lutz.
L. Soubeiran.
Riche.
Bouis.

MM. Grassi.
Baudrimont.
Ducom.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A MES PARENTS,

Faible témoignage de ma reconnaissance.

A MA TANTE

MADAME VEUVE BRISSET,

Gage de ma vive affection.

A M. LUTZ,

Docteur en médecine,
Pharmacien en chef de l'hôpital Saint-Louis,
Professeur agrégé de la Faculté de médecine de Paris,
Professeur agrégé à l'école supérieure de Pharmacie de Paris,

Le savant maître qui m'a toujours prodigué ses excellentes leçons, avec un dévouement dont je ne puis assez le remercier.

A M. ASTAIX,

Professeur de chimie et de pharmacie à l'école de Médecine et de Pharmacie de Limoges,
Professeur de chimie industrielle,

Hommage de gratitude pour les excellents principes de chimie qu'il m'a enseignés.

A MON CHEF DE SERVICE,

M. GUIBOUT,

Médecin de l'hopital Saint-Louis,

Souvenir affectueux de nos bonnes relations.

PRÉFACE.

Les borates sont très peu connus en chimie : c'est à peine si les ouvrages classiques les plus complets en nomment un petit nombre. Les ouvrages spéciaux qui s'en occupent, le font à des points de vue différents, et négligent ordinairement le côté théorique : ainsi, Brongniart, qui a fait de nombreux essais, ne donne l'analyse d'aucun des composés qu'il a obtenus. Ce sujet, quoique d'un intérêt secondaire en pharmacie, a pour moi une importance particulière, puisque je suis appelé à vivre dans un pays où les borates et les silicates ont donné naissance à une grande industrie; aussi ai-je l'intention de continuer plus tard ce travail qui, à mon grand regret, n'est encore qu'une ébauche.

Les difficultés particulières que présente cette étude m'ont engagé à la commencer pendant que je puis encore m'aider des savants conseils que mes maîtres m'ont toujours donnés avec une bienveillance dont je ne puis assez les remercier. J'aurais voulu leur offrir une thèse digne de leurs savantes leçons ; mais des raisons impérieuses me forcent à réunir à la hâte des notes détachées, sans me donner assez de temps pour les coordonner. J'espère que cette raison, jointe à la bienveillance habituelle de mes juges, me fera pardonner les fautes qui pourraient s'échapper de ma plume inexpérimentée, et qu'ils voudront bien accepter ce travail comme un gage de ma bonne volonté.

INTRODUCTION.



L'étude du bore à l'état libre n'entre pas dans le cadre que je me suis tracé. Je n'en parlerai donc pas en particulier. Mais comme l'étude des borates m'a amené à croire qu'il y a une certaine analogie entre les borates et les carbonates, d'une part, les borates et les silicates de l'autre, je vais exposer les liens qui unissent ces trois genres de sels, en faisant ressortir d'abord l'analogie qui existe entre leurs éléments.

Dès 1840, M. Dumas annonçait que le carbone, le bore et le silicium constituent une famille bien tranchée dans les métalloïdes. En 1858, MM. H. Sainte-Claire-Deville et Wœhler, ont mis hors de doute l'analogie qui existe entre ces trois corps en montrant que chacun d'eux peut exister sous trois états différents qui sont parfaitement comparables.

Ainsi l'on a :

Carbone amorphe.	Bore amorphe.	Silicium amorphe.
— graphitoïde.	— graphithoïde.	— graphitoïde.
— adamantin.	— adamantin.	— adamantin.

Ces trois corps comparés dans leur état allotropique, jouissent de propriétés identiques à des degrés différents. Ainsi ils sont les plus infusibles de tous les métalloïdes; le silicium fond à une

température d'environ 1.500° ; M. Despretz, en soumettant le carbone à l'action d'une pile de 600 éléments, a réussi à le ramollir, enfin le bore est complétement infusible. Leur parenté se poursuit même dans leurs anomalies, ce sont, en effet, les seuls corps qui fassent exception à la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques.

Avant de passer à l'étude des composés que forment ces corps, je vais parler de leurs équivalents. Les chimistes admettent pour équivalent du carbone le nombre 6, ou en le doublant le nombre 12 ; pour le bore, on hésite entre les nombres 11 et 22 ; l'équivalent du silicium est encore plus douteux ; les uns prennent 7, d'autres 14, d'autres 21. Mais auxquels de ces nombres doit-on donner la préférence ? Comme ces métalloïdes ne sont pas volatils, on ne peut pas prendre leur densité de vapeur qui résoudrait la question ; on est alors obligé de se baser sur les analogies chimiques de leurs composés pour fixer leur équivalent ; seulement comme l'étude de ces composés est très-incomplète, on ne peut rien en conclure de certain, et l'on trouve des faits qui militent en faveur de chacun des nombres que j'ai cités plus haut.

Cependant d'après l'opinion de Berzélius on accepte aujourd'hui que :

L'équivalent du bore = 11
et l'équivalent du silicium = 21

Dès lors les compositions des acides borique et silicique sont représentées par les formules

BoO^3 SiO^3

et les composés binaires de ces deux corps ont une constitution identique.

Ainsi on a :

BoS^3	SiS^3
$BoFl^3$	$SiFl^3$
$BoCl^3$	$SiCl^3$
BoO^3	SiO^3.

Du reste, ces composés ne sont pas seulement comparables

par leurs constitutions, mais encore par leurs préparations et presque toutes leurs propriétés.

Si cependant on considère que les fluosilicates et les fluostannates ont sûrement pour formule

$$MFl, SnFl^2,$$

la loi de Mitscherlich veut que l'on donne aux fluosilicates une formule analogue, c'est-à-dire

$$MFl, SiFl^2.$$

La première conséquence de ce fait est d'imposer pour formule au fluorure de silicium

$$SiFl^2.$$

il en résulte que l'équivalent du silicium devient 14, et tous les composés binaires du silicium doivent avoir des formules correspondantes. On aurait ainsi la série

$$SiCl^2,$$
$$SiFl^2,$$
$$SiS^2,$$
$$SiO^2.$$

Le chlorure de silicium fournit aussi une preuve à l'appui de cette manière de voir. On sait en effet que le chlorure de silicium ayant pour composition $sifl^3$, représente 3 volumes de vapeur, ce qui n'est pas admissible, tandis que le composé $sifl^2$, rentre dans la règle commune, puisqu'il représente deux volumes de vapeur.

Les mêmes raisons doivent exister pour le bore, dont l'équivalent deviendrait alors égal à 7,3.

Si d'après ces raisons on accepte les nombres

6	pour équivalent	du carbone,
7,3	—	du bore,
14	—	du silicium,

la similitude de constitution des composés de ces corps devient

palpable ; ainsi (en doublant toutes ces formules qui ne correspondent qu'à deux volumes de vapeur) on peut établir les séries suivantes :

Chlorures.	C^2Cl^4	Bo^2Cl^4	Si^2O^4.
Sulfures.	C^2S^4	Bo^2S^4	Si^2O^4.
Fluorures.	Inconnu.	Bo^2Fl^4	Si^2O^4.
Acides.	C^2O^4	Bo^2O^4	Si^2O^4.
	C^2H^4	Inconnu.	Si^2H^4.

Je dois faire remarquer ici que les composés de carbone ne ressemblent à ceux du bore et du silicium que par leur composition. Les acides formés par ces trois métalloïdes se ressemblent surtout par la façon dont ils résistent aux agents de décomposition. De plus ils sont tous trois polyatomiques, mais les chimistes ne sont pas d'accord sur leur atomicité qui semble varier suivant des circonstances encore mal connues.

Le carbone suivant qu'il est à l'état amorphe, graphitoïde, ou adamantin possède des chaleurs spécifiques très-différentes, ce qui d'après la loi de Dulong et Petit, conduirait à lui faire supposer plusieurs poids atomiques différents. D'après M. Brodie les composés qu'il donne sont variables suivant l'état allotropique du carbone qui les fournit, ainsi : en oxydant du graphite avec l'acide azotique et du chlorate de potasse, il a obtenu un acide particulier dans lequel il admet que le graphite a conservé le même état allotropique, et qu'il a nommé acide graphitique.

Il lui donne pour formule

$$Cr^4H^4O^5.$$

Dans ce corps le graphite a un poids atomique égal à 33 qui se rapproche beaucoup de celui qu'indiquerait sa chaleur spécifique.

« Ainsi, les faits chimiques et les considérations relatives à la « chaleur spécifique nous porteraient à envisager le carbone libre

« comme formant dans ses divers états, des agrégations de matières « différentes de l'atome chimique qui existe dans les combinaisons « de ce corps. Ces agrégations, qui sont mises en mouvement par « la chaleur, diffèrent par leurs poids relatifs, suivant les états « allotropiques du carbone. Elles représentent les atomes phy- « siques du carbone libre, et pour le graphite au moins, il semble « que ces atomes peuvent former des combinaisons spéciales.

« Telle est l'interprétation que les faits aujourd'hui connus « nous permettent de donner de l'anomalie que présentent les « chaleurs spécifiques du carbone. *Rien n'empêche d'étendre « cette interprétation au bore et au silicium, si semblables au car- « bone par la diversité de leurs états allotropiques* (1). »

D'après ces idées, il faudrait donc admettre l'existence d'acides différents produits par le carbone amorphe, graphitoïde et adamantin.

Le bore et le silicium seraient dans le même cas.

C'est en partie d'après cette manière de voir que M. Wurtz, pour expliquer la composition des silicates naturels, a admis l'existence d'acides siliciques polycondensés.

M. Fremy, dans un mémoire qu'il a présenté, au mois de février 1867, à l'Académie des sciences, annonce l'existence de deux acides siliciques différents. L'un de ces acides serait produit par le fluorure de bore, et l'autre serait représenté par le quartz ordinaire. Il propose d'appeler le premier, acide métasilicique, et il a reconnu que la formule de ce corps doit être

$$(SiO^3)^3.$$

De plus, comme cet acide est triatomique, M. Fremy représente les composés qu'il peut former avec les bases, par les formules

$$(SiO^3)^3,\ MO,\ 2HO,$$
$$(SiO^3)^3,\ 2MO,\ HO,$$
$$(SiO^3)^3,\ 3MO.$$

Le second acide, qui est représenté par le quartz, conserve le

(1) Wurtz. *Leçons de philosophie chimique*, p. 48.

nom d'acide silicique et la formule SiO^3. Il est aussi triatomique et peut former la série de sels suivants :

$$SiO^3, \ MO, 2HO,$$
$$SiO^3, 2MO, HO,$$
$$SiO^3, MO3.$$

Enfin l'acide borique, qui est ordinairement considéré comme bibasique, est triatomique pour les partisans de la théorie atomique.

On voit, d'après ce qui précède, combien sont encore incertaines les idées théoriques qu'on a sur les acides fournis par le carbone, le bore et le silicium.

J'en arrive maintenant aux analogies que j'ai cru remarquer entre les carbonates, les borates et les silicates.

Dans ces trois genres de sels, les composés alcalins sont les seuls solubles.

La grande différence que l'on remarque sur ces sels par l'action de la chaleur, peut venir uniquement de la différence de volatilité des acides qui les engendrent. Ainsi, l'acide silicique étant complétement fixe, les silicates sont indécomposables par la chaleur. L'acide borique n'est volatil qu'à une très-haute température ; mais, à cette température les borates sont décomposés et l'acide borique se dégage, comme le prouvent les expériences d'Ebelmen. Enfin l'acide carbonique est très-volatil ; les carbonates sont alors facilement décomposables. Mais il est à remarquer que ces décompositions sont toujours de simples dissociations de l'acide et de la base.

L'action des métalloïdes Cl. Br. I. S. Ph. C., etc., est exactement la même sur les carbonates, les borates et les silicates, à la condition toutefois qu'on opérera par voie humide ou à une température basse. Si la chaleur était un peu forte, l'acide carbonique, en se dégageant, empêcherait la réaction d'être identique à celle des borates et des silicates.

Les acides, même les plus faibles, tels que les acides sulfureux sulfhydrique, décomposent ces trois genres de sels ; l'acide carbonique se dégage, les acides borique et silicique se précipitent.

Les borates et les carbonates en particulier ont encore de grands points de ressemblance. Ainsi ils peuvent former chacun deux séries de sels qui ont beaucoup d'analogie :

Carbonates neutres,	Borates neutres ;
Bicarbonates,	Biborates.

Les biborates alcalins sont moins solubles que les borates neutres ; les biborates métalliques au contraire, sont plus solubles que les borates neutres. On sait que la même loi régit la solubilité des carbonates.

Enfin l'action de la chaleur sur les borates et les silicates établit une grande ressemblance entre ces deux genres de sels ; en effet, les produits vitreux qui en résultent sont en tout comparables et peuvent servir aux mêmes usages.

Telles sont les considérations qui m'ont amené à croire que la grande ressemblance qui unit le carbone, le bore et le silicium se poursuit, en partie du moins, jusque dans leurs composés. Je me suis étendu un peu longuement sur ces considérations, d'abord parce qu'elles me semblent se rattacher directement à mon sujet, mais surtout parce qu'ayant l'intention de continuer l'étude de ces corps, j'ai voulu avoir l'opinion de mes maîtres sur cette manière de voir. Ces idées qui pourraient, si elles sont justes, faciliter mes études futures, pourraient aussi beaucoup les entraver si elles sont fausses, et je connais assez la bienveillance de mes maîtres pour espérer qu'ils voudront bien me donner une fois de plus leur haute appréciation.

ACIDE BORIQUE.

L'acide borique est la seule combinaison de bore et d'oxygène que l'on connaisse. Il fut découvert par Homberg en 1702, qui l'obtint en chauffant un mélange de borax et de sulfate de fer. Lémery le jeune fut le premier qui le prépara en décomposant le borax par un acide. On l'a considéré comme un corps simple jusqu'en 1808, époque à laquelle Gay-Lussac et Thénard le décomposèrent en bore et en oxygène, c'est seulement depuis cette époque qu'il est appelé acide borique : avant on l'avait successivement désigné sous les noms de sel sédatif, sel narcotique (à cause des propriétés qu'on lui attribuait) et acide boracique (nom tiré de celui du borax).

L'acide borique entre dans la composition d'un certain nombre d'espèces minérales, telles que le tinkal ou borax ($\dot{na}\ Bo^2$); la boracite ($\dddot{mg}^3\ Bo^4$), appelée encore hydroboracite par Hess ; la rhodixite de G. Rose ($\dot{ca}^3\ Bo^4$) ; les minéraux désignés sous les noms de tourmaline et d'axite sont des borosilicates, enfin la sassoline n'est autre chose que de l'acide borique naturel et cristallisé, dont la forme primitive est un prisme oblique à base de parallélogramme ayant un clivage très-net parallèlement à la base.

Les cristaux de sassoline sont rarement bien définis ; ils sont ordinairement en petites lames hexagonales à base oblique, ou en petites paillettes plus ou moins concrétionnées, blanches et nacrées, ils sont d'un blanc sale, assez éclatant, légèrement transparents, et possèdent la double réfraction à deux axes optiques.

La densité est de 1,48.

La dureté varie entre 1 et 1,50.

La sassoline contient ordinairement un peu de sulfates de chaux et d'ammoniaque ainsi qu'un peu d'oxyde de manganèse ou de fer.

Elle a d'abord été trouvée à l'état d'efflorescence sur les bords

de certains lacs, situés surtout dans les environs de Sasso dans le Siennois (c'est du reste ce qui lui a fait donner son nom).

MM. Lucas et Maraschini en ont trouvé dans le cratère du Vulcano, où elle forme une croûte de 2 ou 3 centimètres d'épaisseur. Quand elle n'a pas été salie par du soufre, cette sassoline est très-blanche, et assez pure pour être livrée directement au commerce.

Mais l'acide borique se trouve surtout en grande quantité à l'état de solution dans certains lacs de la Toscane, où MM. Hœfer et Mascagny l'ont découvert en 1776. Cet acide borique est amené des profondeurs de la terre par des jets de vapeur nommés fumarolles, qui se font jour à travers un terrain formé de macigno (ou psammite calcarifère) de calcaire commun, de lits de silex corné, de marne et d'argile schisteuse. Lorsque ces fumarolles se font jour sur le sommet ou sur le penchant des collines, les vapeurs sont dispersées dans l'air; mais lorsque les fumarolles se trouvent dans le fond des vallées, la vapeur se condense, se répand sur le sol qu'elle rend boueux; si bien qu'il finit par se trouver transformé en mares ou en petits lacs; alors les jets de vapeurs qui continuent à se dégager en traversant ce terrain mouvant le font bouillonner, et lui donnent l'aspect curieux d'un terrain en ébullition.

Les principaux gisements de cette nature sont ceux du Monte-Cerboli, qui sont disposés sur une étendue de terrain de 200 mètres de long sur 100 mètres de large; ceux de Castel-Nuovo, dont les fumarolles sont situées au fond et vers le col d'une vallée étroite et profonde, et presque toutes rangées en ligne; ceux de Cherchiajo, de Monte-Rotondo, de San-Fédérigo, de Serrazano, de San Eduardo de Lago, de Larderello, de Lustignano, etc, etc...

Les jets de vapeurs des fumarolles contiennent beaucoup de matières différentes. M. Payen, qui avait recueilli de cette vapeur à l'aide d'un appareil spécial lui avait trouvé la composition suivante :

Acide carbonique.	58,30
Azote.	33,80
Oxygène.	6,57
Acide sulfhydrique. . . .	1,33
	100,00

Cependant MM. Deville et Leblanc, qui depuis ont fait un grand nombre d'analyses de ces mêmes vapeurs, n'y ont pas trouvé d'oxygène, mais en revanche, ils y ont trouvé de l'hydrogène et de l'hydrogène carboné.

Les petits cratères appelés Suffioni par lesquels s'échappent les jets de vapeurs, peuvent se trouver sous de petits lacs, qui ont reçu le nom de lagoni. L'eau de ces lagoni s'empare alors des matières solubles qui se trouvent dans les suffioni, et qui sont des sulfates de magnésie, de chaux, d'ammoniaque, de fer, un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, et enfin de l'acide borique. Les parois des fissures par lesquelles s'échappent les jets de vapeurs sont tapissées de soufre.

Ce curieux phénomène a longtemps paru incompréhensible; c'est M. Dumas qui le premier l'a expliqué en supposant que dans les profondeurs de la terre, il y avait une source de sulfure de bore qui, se trouvant en contact de temps en temps avec de l'eau, produit par double décomposition, de l'acide borique et de l'acide sulfhydrique, en même temps que la grande chaleur qui se dégage.

$$BoS^3 + 3HO = BoO^3 + 3HS \text{ (M. Dumas).}$$

Cette ingénieuse explication fait d'autant plus honneur à la perspicacité de M. Dumas, qu'à l'époque où il l'a donnée, on ne connaissait pas encore le sulfure de bore; on ne savait donc pas, comme aujourd'hui, qu'il est décomposé par l'eau. Pour expliquer la présence du soufre dans les fissures des suffioni, M. Dumas admet que cet acide sulfhydrique qui résulte de l'action de l'eau sur le sulfure de bore, traversant des terrains poreux, se trouve en contact avec de l'oxygène, qui le transforme en eau et en acide sulfureux.

$$HS + 3O = So^2 + HO,$$

lequel en contact avec une nouvelle quantité d'oxygène peut former de l'acide sulfurique

$$SO^2 + O = SO^3.$$

Mais une partie de l'acide sulfureux échappe à cette dernière

réaction, et se trouve en présence de l'excès d'acide sulfhydrique qui s'est formé dans la première réaction ; il en résulte une mutuelle décomposition, d'où formation d'eau et dépôt de soufre

$$SO^2 + 2(HS) = 2(HO) + 3S.$$

Il existait d'autres points à éclaircir à propos de ce phénomène : ainsi on trouvait bien extraordinaire que l'acide borique, qui est si peu volatil, soit entraîné par des jets de vapeurs de manière à s'échapper d'une aussi grande profondeur que celle où cette vapeur se forme, et l'on nia la présence de l'acide borique dans la vapeur qui se dégage, en s'appuyant sur ce que les suffioni ont besoin d'être recouverts par une couche d'eau pour qu'on obtienne de l'acide borique. Ainsi, quand les fumarolles se dégagent dans un terrain sec, la condensation de la vapeur produit des filets d'eau complétement exempts d'acide borique ; les terres qui sont voisines des fumarolles ne renferment pas d'acide borique même quand elles sont humides ; enfin on n'en avait pas trouvé dans la terre qui se trouve sur le pourtour des s ffioni. Tous ces faits amenèrent à croire que l'acide borique entraîné des profondeurs de la terre par la vapeur surchauffée se dépose dans les canaux, que cette vapeur traverse alors l'eau des lagoni qui s'introduit dans ces canaux pendant l'intermittence des jets de vapeurs, dissout cet acide borique, et le ramène en solution à la surface du sol.

Aujourd'hui cette opinion n'est plus admise, parce qu'elle ne peut pas expliquer la formation de la Larderellite. La Larderellite est un minéral qu'on a d'abord trouvé à Larderello, mais qui depuis a été trouvé dans presque tous les gisements d'acide borique de la Toscane. C'est du biborate d'ammoniaque à structure cristalline, onctueux au toucher, d'une saveur un peu acide, et qui se rencontre dans les terrains où des fumarolles ont été comprimées. On admet que ce sel se forme par suite d'éboulements qui obstruent les suffioni, compriment les jets de vapeurs, et entraînent la condensation de ce sel. La larderellite, en effet, affecte toujours la forme de petits tubes, fermés à une extrémité, et qui représentent l'empreinte des canaux formés par le terrain dans

lequel on la trouve; il est d'après cela évident que ce borate d'ammoniaque a été porté là par des jets de vapeurs et s'y est déposé par la condensation. Cette preuve n'est pas la seule que l'on ait de la présence de l'acide borique dans la vapeur des fumarolles; lorsqu'on emploie des suffioni pour chauffer l'eau des chaudières d'évaporation, il en résulte une condensation d'eau qui contient de l'acide borique en solution. Enfin M. Schmidt, comme dernière preuve, a trouvé de l'acide borique dans la vapeur même des fumarolles qui se dégagent librement et sans traverser des nappes d'eau.

Il est donc démontré aujourd'hui que l'acide borique est entraîné des profondeurs de la terre par ces vapeurs, dont la température est toujours supérieure à 100°, de la même manière qu'il est entraîné dans la distillation de l'eau. L'extraction de l'acide borique des lagoni de la Toscane a donné naissance à une industrie, dont on comprend l'importance, lorsqu'on sait qu'elle produit chaque année plus de 1,500,000 kilogrammes d'acide borique, et que pour arriver à ce résultat il faut évaporer plus de 130 millions de kilogrammes d'eau. Mais ce qui rend cette industrie admirable, c'est que pour arriver à ce résultat, on n'emploie aucun moteur et aucun combustible. C'est la nature seule qui fait tout les frais de cette vaste exploitation, et par une organisation ingénieuse on en est arrivé à rendre très-utile un terrain jadis improductif et insalubre.

Je vais décrire rapidement la façon dont se fait cette extraction de l'acide borique.

Lorsqu'un suffione est assez fort pour être exploité, on aplanit le terrain autour de lui et dans un rayon proportionnel à sa force, on construit un mur, qui doit former les parois d'un bassin au milieu duquel sera le suffione, et qui lui-même sera le lagone.

On peut aussi enfermer plusieurs suffioni dans un seul lagone.

La profondeur du lagone doit être en rapport avec la force du suffione; ainsi certains suffioni supportent et soulèvent 4 mètres d'eau. Si l'on exagère la quantité d'eau dans un lagone, il arrive que les jets de vapeur, ne pouvant pas vaincre la pression exercée

par la couche d'eau qui les couvre, sont refoulés ; ils abandonnent le lagone et souvent se créent une autre issue.

Pendant que se fait ce travail autour d'un suffione, on le recouvre d'une cheminée en bois, car les brûlures produites par ces vapeurs sont très-dangereuses.

La température de ces jets de vapeur varie entre 104 et 115°.

Pour l'exploitation on s'arrange de manière à avoir ainsi des séries de 10 ou 12 bassins disposés en gradins les uns au-dessus des autres ; alors dans le lagone le plus élevé (qui porte le nom de *lagone di riprersa*) on fait arriver de l'eau douce, qu'on y laisse vingt-quatre heures ; pendant ce temps, les jets de vapeur du suffione barbotent dans cette eau, lui communiquent rapidement une température de 100° et lui abandonnent environ $\frac{1}{100}$ d'acide borique. Au bout de ce temps on fait écouler l'eau de ce lagone dans le lagone inférieur, où elle séjourne encore vingt-quatre heures, et se charge d'une nouvelle quantité d'acide borique ; de là elle passe dans un troisième lagone et ainsi de suite, jusqu'à l'extrémité de la série. Arrivée là, l'eau ne contient que 3 pour 100 d'acide borique. Au sortir du dernier lagone l'eau passe daus les vasques, qui sont de grands bassins aussi longs, larges et bas que possible, et où on lui laisse déposer la boue qu'elle contient avant de la faire arriver dans les chaudières où elle doit être évaporée.

Cette évaporation a manqué arrêter cette industrie à son début. Il fallait en effet faire évaporer des quantités énormes d'eau, dans un endroit où le combustible est très-rare et par conséquent très-cher. Cette circonstance aurait certainement rendu cette exploitation impossible, sans l'heureux perfectionnement que M. Larderel a introduit en employant la chaleur des suffioni pour faire évaporer le liquide ; dans ce but on a d'abord construit des suffioni couverts (*suffione couvert à Vespajo*) qui se rendaient sous les chaudières pour les chauffer. Mais dans ce système le suffione était perdu pour la production d'acide borique. Aujourd'hui l'on a établi des lagoni couverts, dans lesquels la vapeur après avoir abandonné son acide borique à l'eau, sert ensuite à chauffer les chaudières.

L'évaporation dans les chaudières se fait de la même manière

que la dissolution de l'acide borique dans les lagoni ; c'est-à-dire que la liqueur, après avoir séjourné un certain temps dans une chaudière, passe dans une chaudière inférieure, où elle se concentre davantage, puis dans une autre, et ainsi de suite, jusqu'à la dernière où elle est évaporée à pellicule. Alors elle passe dans des cristallisoirs.

Les chaudières dans lesquelles se fait cette évaporation sont en plomb, et la température ne doit pas s'élever au-dessus de 75°, sans quoi l'on perdrait une notable quantité d'acide borique. L'acide qui s'est déposé dans les cristallisoirs est tassé dans des paniers d'osier pour le faire égoutter, après quoi on l'étend dans une étuve qui est chauffée au moyen d'un suffione, et lorsqu'il est bien sec, on le transporte au magasin central. Dans ce magasin central on réunit l'acide borique fourni par toutes les fabriques pendant la semaine, et on le mélange avant de le livrer au commerce. Cette précaution est indispensable pour obtenir un produit à peu près constant, autrement certains acides contiendraient 5 p. 100 d'impuretés, tandis que d'autres en contiendraient jusqu'à 25 p. 100.

Cet acide borique est appelé acide brut ; les impuretés qu'il contient sont à peu près constantes. Voici du reste plusieurs analyses.

Acide borique cristallisé.	84,00
Sulfates d'ammoniaque de magnésie. . . . . Alun.	10,50
Eau hygrométrique.	2,50
Sulfates de chaux, matières insolubles. . . .	2,50
Acide sulfurique libre, matières organiques. .	0,50
	100,00

(M. Péchinet Rangot.)

Acide borique pur.	76,494
Sulfate de manganèse.	traces
Sulfate de fer.	0,365
Sulfate d'alumine.	0,320
Sulfate de chaux.	1,018
Sulfate de magnésie.	2,632
Sulfate d'ammoniaque.	8,508

Acide sulfurique combiné avec acide borique.	1,322
Sulfate de soude.	0,917
Sulfate de potasse.	0,369
Chlorhydrate d'ammoniaque.	0,298
Acide silicique.	0,200
Eau de cristallisation des sels.	6,557
Substances organiques.	traces
	100,000

(M. Wittstein.)

Acide borique pur et cristallisé.	74,00 à	84,00
Sulfate de magnésie, d'ammoniaque de chaux . . ; Chlorure de fer, alun..	14,00 à	8,00
Argile, sable, soufre.	2,50 à	1,25
Eau hygroscopique dégagée à 35°.	7,00 à	5,75
Matière organique azotée.	0,00 à	0,00
Chlorhydrate d'ammoniaque. . . . . ; Acide chlorhydrique. . . . . ; Acide sulfhydrique.	2,50 à	1,00
	100,00 à	100,00

(M. Payen.)

M. Payen croit qu'il serait avantageux pour l'industrie d'épurer cet acide borique sur les lieux mêmes; d'après lui, un simple lavage méthodique suffirait pour enlever la majeure partie de ces impuretés. Il conseillerait aussi de faire sécher l'acide à 100°, ce qui lui ferait perdre la moitié de son eau de cristallisation. Ainsi préparé, l'acide borique serait réduit aux deux tiers de son poids, et les frais de cette épuration seraient très-largement compensés par la diminution des frais d'emballage, de transport, etc....

On peut purifier cet acide en le calcinant et le faisant ensuite cristalliser. Par la calcination on détruit les matières organiques et on chasse les acides des sels qui forment les impuretés. En reprenant par l'eau on sépare les matières argileuses et les borates insolubles qui se forment pendant la calcination. Une cristallisation suffit ensuite pour obtenir l'acide borique à peu près pur.

Un moyen plus généralement employé pour purifier l'acide

borique consiste à le transformer d'abord en borate de soude qu'on fait cristalliser et qu'on traite ensuite de la manière suivante.

On prend

Borax cristallisé.	40
Eau distillée.	120
Acide sulfurique à 66°.	14

On fait dissoudre le borax dans l'eau en ébullition. La liqueur encore bouillante est filtrée au-dessus d'une terrine en grès dans laquelle on la reçoit, puis on y ajoute l'acide sulfurique lentement et en agitant. Cette précaution est indispensable, parce que la liqueur qui est encore à près de 100°, s'échauffe de plus en plus à mesure qu'on ajoute l'acide, et si l'on faisait le mélange brusquement, il pourrait y avoir projection du liquide. On laisse ensuite refroidir lentement.

L'acide sulfurique a mis en liberté l'acide borique qui se précipite par le refroidissement, attendu qu'il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

$$NaO2BoO^3 + SO^3 = NaOSO^3 + 2BoO^3.$$

Au bout de vingt-quatre heures, on fait égoutter les cristaux sur une toile, on les lave à plusieurs reprises avec un peu d'eau froide, puis on les laisse sécher.

Les eaux mères contiennent du sulfate acide de soude, mais elles contiennent encore de l'acide borique, qu'on peut en extraire en concentrant de nouveau les liqueurs et les faisant cristalliser.

Seulement cette partie de l'opération n'est pas toujours facile ; d'après les proportions indiquées, il y a un excès d'acide sulfurique qui est nécessaire ; sans quoi une notable quantité d'acide borique serait restée dans la solution en se combinant probablement au borax en excès pour former un borate plus acide. D'un autre côté, l'acide sulfurique qui est en excès augmente la solubilité de l'acide borique, qu'il est alors très-difficile de faire cristalliser sans que du sulfate de soude cristallise avec lui ; aussi l'acide préparé par cette méthode contient-il toujours un peu de sulfate de soude et un peu d'acide sulfurique avec lequel il paraît combiné.

Dans tous les cas, si l'on emploie ce procédé, il est bon de faire cristalliser la liqueur dans un endroit dont la température soit voisine de 33°. Comme c'est le point de solubilité maximum du sulfate de soude, et qu'à cette température l'acide borique est beaucoup moins soluble qu'à 100°, il peut s'en déposer une bonne partie qui sera exempte de sulfate de soude. M. Girardin, pour obvier à tous ces inconvénients, a proposé de remplacer l'acide sulfurique par l'acide chlorhydrique.

$$NaO\,2BoO^3 + HCl = NaCl + HO + 2BoO^3.$$

En effet, le chlorure de sodium qui se forme alors est presque aussi soluble à froid qu'à chaud ; il en résulte qu'il a très-peu de tendance à se précipiter par le refroidissement, et l'acide préparé par ce procédé ne contient que des traces de chlorure de sodium.

C'est à la présence d'une petite quantité de matières grasses que l'acide borique du commerce doit la cristallisation en écailles nacrées qu'on lui connaît. Lorsqu'on opère sur du borax de l'Inde, qui contient une plus forte proportion de cette matière grasse, on obtient des cristaux plus beaux que ceux qu'on obtiendrait avec du borax artificiel. On peut cependant en obtenir d'aussi beaux en clarifiant au blanc d'œuf la solution de borax artificiel, avant d'y ajouter l'acide.

Quoi qu'il en soit, la matière organique que peut contenir l'acide borique est une impureté qu'on peut lui enlever en le calcinant à l'air ; il devient d'abord noir, puis il redevient blanc à mesure que la matière organique est détruite par la chaleur.

L'acide borique est incolore, inodore, en petits cristaux prismatiques peu définis lorsqu'il est pur ; mais celui du commerce, qui contient une petite quantité de matière organique, est en grandes lames nacrées et onctueuses au toucher. Il est soluble dans l'eau ; 100 parties d'eau dissolvent 4 parties d'acide borique à 20°, et 35 parties à 100°. Il est plus soluble dans l'alcool éthylique et dans l'alcool méthylique. L'alcool qui tient en dissolution de l'acide borique, brûle avec une flamme verte qui est caractéristique pour cet acide ; pour bien apercevoir cette coloration il faut agiter la solution, et encore, lorsque la quantité d'acide borique est

très-faible, la coloration peut ne pas être sensible. Un moyen beaucoup plus délicat consiste à imprégner un morceau de coton avec la liqueur alcoolique, puis à l'enflammer. Dans ces conditions, de très-petites quantités d'acide borique communiquent à la flamme une belle coloration verte.

L'alcool méthylique, les éthers éthylique et méthylique donnent naissance au même phénomène avec encore plus d'intensité.

Ébelmen, après la découverte de l'éther borique, a avancé que cette coloration était due à la formation d'une petite quantité d'éther borique. Il est bien certain que dans ces conditions il peut et il doit se former une petite quantité d'éther borique, mais je ne crois pas que la coloration verte de la flamme provienne uniquement de là, attendu qu'en faisant brûler un morceau de coton imprégné de sulfure de carbone, et sur lequel j'avais simplement mis des fragments d'acide borique cristallisé, j'ai obtenu une flamme aussi verte que si j'avais employé de l'alcool. La même expérience répétée avec de l'essence de térébenthine ne m'a pas donné une réaction aussi manifeste, cependant à la fin de la combustion, la coloration a paru sur les points où il y avait de l'acide borique, et je crois que si au début elle n'était pas visible, la cause en était surtout à la fuliginosité de la flamme produite par l'essence. D'après cela, si l'on peut admettre la formation d'éthers boriques volatils lorsque l'on brûle des solutions alcooliques ou éthérées de cet acide, la même raison ne peut certainement pas être admise pour expliquer la coloration produite pendant la combustion du sulfure de carbone, et je crois que l'ancienne opinion qui supposait que l'acide borique est entraîné mécaniquement par les vapeurs du liquide en combustion, et qu'il colore la flamme par lui-même, est plus vraie que celle d'Ébelmen. Le fait suivant, constaté par Lassaigne, tendrait beaucoup à le prouver. « Lorsqu'on décompose à une haute température le sous borate de fer « par l'hydrogène, l'hydrogène en excès qui se dégage brûle avec « une flamme dont l'extérieur est coloré légèrement en vert, mais « cette propriété dépend comme nous l'avons constaté, d'une portion d'acide borique qui est entraînée, et qui se précipite dans « la flamme et la colore ainsi (Lassaigne). »

Les bases, en se combinant avec l'acide borique, lui enlèvent

la propriété de colorer les différentes flammes. En ajoutant de l'acide sulfurique, la coloration redevient verte ; mais le sulfate qui s'est formé exerce aussi son action sur la flamme et l'empêche d'être d'un aussi beau vert que lorsque l'acide borique est seul.

Les acides phosphorique, tartrique, citrique, et presque tous les acides organiques fixes, ont la propriété d'empêcher la coloration de la flamme d'alcool par l'acide borique. Il faut pour cela qu'ils soient en assez grande quantité, et encore lorsque la combustion se termine, les acides organiques qui se carbonisent n'empêchent plus la coloration de se manifester.

L'acide borique partage avec les alcalis la propriété de colorer le papier de curcuma en brun, et l'hématine en bleu.

L'acide borique colore la teinture de tournesol en rouge vineux. Si cependant on fait cette réaction avec une solution saturée à chaud, la teinture de tournesol est colorée en rouge pelure d'oignon. (Malagutti.)

Cristallisé, l'acide borique contient 43 p. 100 de son poids d'eau ; la formule qu'on lui donne alors est $BoO^3\,3HO$. Sous l'influence de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, qui s'évapore peu à peu, à mesure que la température s'élève, jusqu'à ce qu'il en arrive à ne plus contenir que 1/6 de l'eau qu'il contenait d'abord. A ce moment, la température atteint 160°, et l'acide est représenté par la formule $BoO^3\,1/2\,HO$, ou mieux $(BoO^3)2HO$. (Ébelmen et Bouquet.)

Si on chauffe l'acide à une température plus élevée, il perd alors son dernier équivalent d'eau, devient solide, blanc et spongieux. Il en a alors fini avec la fusion aqueuse ; mais l'eau qui s'est volatilisée pendant cette fusion a entraîné une forte proportion d'acide borique. La perte est surtout forte pendant l'évaporation de la dernière partie d'eau qui ne se volatilise qu'à 160°.

On sait, en effet, que l'acide borique, qui est l'acide le plus fixe que l'on connaisse, après la silice, peut être entraîné par des vapeurs se dégageant à des températures relativement très-basses ; ainsi, lorsqu'on distille une solution aqueuse d'acide borique, le dôme de la cornue se tapisse de cristaux de cet acide ; il en passe même une quantité notable dans le récipient. Dans ce cas, il est

bien évident que l'acide a été entraîné mécaniquemeut par la vapeur d'eau. Cependant il n'en est pas toujours ainsi. Par exemple, si l'on distille une solution alcoolique d'acide borique, la température s'élèvera moins que pendant la distillation de la solution aqueuse; la quantité d'acide borique qui est entraînée devrait, par cela même, être plus petite. L'expérience démontre juste le contraire. Ce fait, pour lequel il n'existait pas d'explication satisfaisante, a été éclairci par Ébelmen. Il a montré que, dans ce cas, il n'y avait pas seulement entraînement mécanique, mais qu'il y avait aussi formation d'éther borique; et comme cet éther bout à 150°, il est naturel qu'il soit plus facilement entraîné que l'acide borique.

En continuant l'action d'une chaleur croissante sur l'acide anhydre, on lui fait subir la fusion ignée; d'abord pâteux, il devient de plus en plus liquide, et peut être alors tiré en fils longs et déliés; puis il devient aussi liquide et aussi transparent que de l'eau.

Lorsqu'il est fondu, l'acide borique ne perd plus rien de son poids tant que la température ne s'élève pas au-dessus de 12 ou 1,500°; mais, à la haute température des fours à porcelaine, il est très-sensiblement volatil.

L'acide borique fondu a pour densité 1,83, tandis que, cristallisé, sa densité était 1,48.

En se refroidissant, il conserve l'aspect vitreux et reste d'une transparence parfaite. Si on le coule pendant qu'il est en fusion, les plaques se fendillent avec bruit à mesure qu'elles refroidissent, et ces fentes sont lumineuses dans l'obscurité. Seulement, au bout de peu de temps, elles perdent cette propriété.

L'acide borique cristallisé est complétement inaltérable à l'air; mais lorsqu'il est fondu, il absorbe assez vite l'humidité. Sa belle transparence disparaît alors, et il se couvre d'une poussière blanche qui est formée de petits cristaux d'acide borique hydraté.

Je ne crois pas, contrairement à une opinion assez répandue, qu'on puisse faire un rapprochement entre la modification que l'acide borique vitreux subit à l'air et celle qu'éprouvent d'autres corps tels que le soufre, l'acide arsénieux vitreux, etc... En effet,

l'acide arsénieux, par exemple, est un corps dimorphe qui cristallise en octaèdres réguliers à chaud, et en prismes rhomboïdaux à froid, on peut dès lors comprendre comment il se fait que l'arrangement des molécules de l'état vitreux ne soit stable qu'à une certaine température, et que lorsque la température est trop basse, les molécules modifient leur arrangement pour prendre celui qui leur convient dans ces nouvelles conditions. Dans tous les cas, l'air n'intervient par aucun de ses éléments dans ces modifications.

L'acide borique, lui, ne cristallise pas à l'état anhydre, par conséquent on ne peut pas dire qu'il tend à reprendre l'arrangement moléculaire que la fusion lui a fait perdre. De plus, comme il absorbe l'humidité de l'air pour former ses cristaux, il est bien évident que ce n'est pas une simple modification isomérique, comme dans le cas de l'acide arsénieux.

Davy, en faisant agir la forte pile, qui lui avait servi à décomposer la potasse et la soude, sur l'acide borique humecté, a vu qu'il se déposait au pôle négatif une substance noire qu'il a appelée boracium, et qui n'est autre chose que du bore amorphe identique avec celui que Gay-Lussac et Thénard découvraient au même moment par l'action du potassium sur l'acide borique.

Aucun métalloïde, quand il est seul, n'attaque l'acide borique; le charbon lui-même n'agit sur lui à aucune température. Mais si l'on fait passer un courant de chlore sur un mélange intime de charbon et d'acide borique chauffé au rouge vif, l'affinité du chlore pour le bore, jointe à celle du carbone pour l'oxygène de l'acide borique, détermine la destruction de cet acide et la formation de chlorure de bore et d'oxyde de carbone.

$$BoO^3 + 3C + 3Cl = BoCl^3 + 3CO.$$

M. Frémy a montré que si, dans les mêmes circonstances, on remplace le chlore par des vapeurs de sulfure de carbone, il se passe une réaction identique à la précédente, c'est-à-dire formation de sulfure de bore et d'oxyde de carbone.

$$2BoO^3 + 3C + 3CS^2 = 2BoS^3 + 6CO.$$

Un mélange d'acide borique et de charbon fortement chauffés dans des appareils de charbon de cornue au milieu d'un courant d'azote, se transforme en azoture de bore blanc et infusible, si la proportion de charbon est exactement celle qui est nécessaire à la réduction de l'acide borique (MM. Wœlher et H. Deville).

Cette réaction est produite par la grande affinité du bore pour l'azote; on sait en effet que l'azote a une affinité tout à fait exceptionnelle pour le bore et qu'il se combine avec lui avec autant d'énergie qu'avec l'oxygène.

L'acide fluorhydrique attaque l'acide borique lorsque la température est un peu élevée, il se forme du fluorure de bore et de l'eau.

$$BoO^3 + 3HFl = BoFl^3 + 3HO.$$

A froid, l'acide borique se combine avec l'acide fluorhydrique sans décomposition, il y a formation d'un acide double appelé acide fluoborique.

$$BoO^3 + 3HFl = \underbrace{BOO^3, 3HFl.}_{\text{Acide fluoborique.}}$$

Fluorure de bore. Eau.

Gay-Lussac et Thénard ont trouvé qu'en saturant de l'eau avec du fluorure de bore, l'eau est décomposée, ses éléments se fixent, l'hydrogène sur le fluor et l'oxygène sur le bore, et il y a encore formation d'acide fluoborique

$$BoFl^3 + 3HO = BoO^3, 3HFl.$$

Il ne faut pas confondre cet acide avec l'acide hydrofluodrique, qui se forme aussi par l'action du fluorure de bore avec l'eau, mais dans les solutions qui ne sont pas saturées. Dans ce cas, il y a formation d'acide borique libre, et d'acide hydrofluoborique qui est une combinaison d'acide fluorhydrique avec du fluorure de bore.

$$\underset{\text{Fluorure de bore.}}{4(BoFl^3)} + \underset{\text{Eau.}}{3HO} = \underset{\text{Acide borique.}}{BoO^3} + \underbrace{3(HFl, BoFl^3).}_{\text{Acide hydrofluoborique.}}$$

Cet acide, par son union avec les bases, donne des sels qui ne

sont autre chose que des fluorures doubles de bore et d'un métal, mais que l'on appelle souvent improprement fluoborates.

MM. Gay-Lussac et Thénard ont encore montré, qu'en calcinant au rouge vif un mélange de une partie d'acide borique fondu, et deux parties de fluorure de calcium, on obtient du fluorure de bore et du borate de chaux.

$$4BoO^3 + 3CaFl = BoFl^3 + 3CaOBoO^3.$$

Les métaux des premières sections sont seuls assez puissants pour enlever l'oxygène de l'acide borique. On sait que c'est par l'action du potassium sur cet acide, qu'en 1809 Gay-Lussac et Thénard ont trouvé sa composition et ont découvert le bore : juste au moment où Davy décomposait l'acide borique par la pile.

C'est encore aujourd'hui par l'action du potassium et du sodium sur l'acide borique qu'on prépare le bore amorphe.

$$4BoO^3 + 3K = 3(KOBoO^3) + Bo.$$

Comme on le voit par la réaction, il y a en même temps formation de borate de potasse.

MM. Woelher et H. Sainte-Claire Deville ont étudié l'action de l'aluminium sur l'acide borique. C'est en chauffant très-fortement un mélange de 100 parties d'acide borique fondu, et de 80 parties d'aluminium qu'ils ont obtenu le bore cristallisé ou adamantin. Une partie de l'aluminium s'empare de l'oxygène de l'acide borique, et le bore mis en liberté se dissout d'abord dans l'excès d'aluminium ; mais lorsque la quantité de bore devient plus grande il se dépose à l'état cristallin.

L'acide borique fondu ne décompose pas le chlorure de sodium, mais il suffit de la présence d'une petite quantité d'eau pour qu'il y ait dégagement d'acide chlorhydrique et formation de borate de soude (M. H. Rose).

L'acide borique peut se combiner avec d'autre corps et former des composés curieux ; ainsi on sait que les émétiques proprement dits, sont des bitartrates dans lesquels un équivalent de base, à

un équivalent d'oxygène, est remplacé par un équivalent d'une autre base à trois équivalents d'oxygène..

$C^8H^4O^{10}$	KO	AL^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	KO	FE^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	KO	SB^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	AzH^3HO	SB^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	BaO	SB^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	PBO	SB^2O^3
$C^8H^4O^{10}$	AGO	SB^2O^3.

Ce fait de substition est une anomalie curieuse, car ordinairement le pouvoir de saturation des bases, varie proportionnellement aux équivalents d'oxygène qu'elles contiennent. Mais ce qui est encore plus extraordinaire, c'est que l'acide borique qui n'est même pas une base, peut lui aussi entrer dans ces combinaisons, en se substituant à un équivalent d'oxyde métallique, et former des tartroborates.

Ex.	$C^8H^4O^{10}$	KO	BoO^3
	$C^8H^4O^{10}$	NaO	BoO^3
	$C^8H^4O^{20}$	CaO	BoO^3.

On sait du reste que quelques autres acides faibles, tels que les acides antimonique, arsénieux, arsénique, peuvent également former des composés correspondants aux tartroborates.

Ex.	$C^8H^4O^{10}$	KO	SB^2O^5
	$C^8H^4O^{10}$	KO	ASO^3
	$C^8H^4O^{10}$	KO	ASO^5

De plus ces composés, lorsqu'ils ont été bien desséchés, jouissent comme les émétiques, de la curieuse propriété de perdre encore deux équivalents d'eau, lorsqu'on les chauffe à 200°. Pour qu'un pareil changement puisse se produire il est certain qu'il faut que la constitution intime des corps constituants soit profondément modifiée. Car ordinairement l'acide tartrique ne peut pas perdre ses deux derniers équivalents d'eau sans être détruit définitivement, tandis que dans ce cas, un simple contact prolongé avec l'eau suffit pour que le premier composé soit régénéré.

Pour expliquer ce phénomène, les partisans de la théorie atomique s'appuient sur les liens de parenté qui unissent l'acide tartrique à l'acide succinique. On peut en effet faire dériver l'acide tartrique de l'acide dibromosuccinique par la substitution de deux groupes (HO^2) à deux équivalents de brome ; il suffit pour cela de faire réagir de l'acide dibromosuccinique sur de la chaux éteinte.

Voici du reste la formule atomique qui rend compte de la réactiou.

$C^8H^2Br^2O^4$			$C^8H^2(HO^2)^2O^4$	
H^2	$O^4 + CaHO^2 =$	$2CaBr +$	H^2	O^4
Acide dibromo-succinique.	Chaux.	Bromure de calcium.	Ac. dioxysuccinique (tartrique).	

On admet alors que non-seulement les deux atomes d'hydrogène basique, peuvent être remplacés par un métal mais que les deux atomes d'hydrogène qui font partie des groupes $(HO^2)^2$ peuvent aussi être remplacés par un métal, quoique plus difficilement que les deux premiers ; d'après cela l'acide tartrique qui ordinairement est bibasique, deviendrait quadribasique dans cette circonstance. A l'appui de cette théorie on peut citer un tartrate de plomb qui renferme quatre équivalents de plomb, et qui a pour formule

$$C^8H^2Pb^4O^{12}.$$

En appliquant cette manière de voir au tartrate borico-potassique, on admet que lorsque ce corps a perdu deux équivalents d'eau par l'action d'une température de 200°, il forme un composé dans lequel un équivalent de bcre triatomique s'est substitué à trois équivalents d'hydrogène.

La formule atomique est représentée par

$$C^8H^2B'''KO^{12}.$$

Pour préparer le tartrate borico-potassique, qui, en pharmacie, est encore appelé crème de tartre soluble, on opère de la manière suivante :

On prend :

Crème de tartre pulvérisée.	4 gr.
Acide borique cristallisé.	1 gr.
Eau.	4 gr.

On fait bouillir l'eau dans une bassine d'argent, puis on y fait dissoudre la crème de tartre et l'acide borique; il faut alors entretenir la liqueur en ébullition jusqu'à ce que la plus grande partie de l'eau soit évaporée. Lorsque la solution a la consistance sirupeuse, on ralentit le feu et on agite continuellement jusqu'à ce que la matière soit devenue pâteuse, il faut alors la couler dans des assiettes et la faire sécher complétement à l'étuve.

Lorsque la crème de tartre est sèche, on la concasse en petits morceaux et on la conserve dans des flacons bien bouchés. La crème de tartre soluble est entièrement soluble dans l'eau froide, mais elle n'est pas formée de tartrate borico-potassique pur, on y trouve toujours une certaine quantité d'acide borique libre, qu'on pourrait en séparer par des lavages à l'alcool. C'est pour que la combinaison des deux corps soit plus complète, que l'on recommande d'entretenir l'ébullition du liquide aussi longtemps que possible.

La réaction chimique qui se passe dans cette préparation est des plus simples. L'acide tartrique est un acide bibasique, donc il contient deux équivalents d'eau susceptibles d'être remplacés par deux équivalents de base, la potasse qui est déjà combinée avec lui en remplace un et l'acide borique se substitue au second.

$$\underbrace{C^8H^4O^{10}, KO, HO}_{\text{Crème de tartre.}} + \underbrace{BoO^3}_{\text{Acide borique.}} = \underbrace{C^8H^4O^{10}KOBoO^3}_{\text{Crème de tartre soluble.}} + \underbrace{HO.}_{\text{Eau.}}$$

Soubeiran a observé une modification isomérique qui se produit quelquefois dans ce composé, et qui le rend insoluble dans l'eau. Il conseille alors de délayer le sel dans deux fois son poids d'eau et de le faire évaporer de nouveau. L'eau bouillante, paraît-il, détruit le changement qui s'était opéré dans le corps.

M. Edmond Robiquet a conseillé d'employer de l'acide borique qui ait préalablement subi une fusion tranquille pendant un quart d'heure, pour préparer la crème de tartre soluble. Il donne

pour raison que l'acide borique qui existe dans ce composé au même état moléculaire que lorsqu'il est fondu, et que cet état, en se détruisant à la longue, finit par rendre le tartrate insoluble. Dès lors, en fondant l'acide borique avant de le faire combiner, on favorise la fixité de son état moléculaire.

Ce sel est incristallisable et insoluble dans l'alcool. Il peut se combiner au bitartrate de potasse et forme alors un composé auquel on donne la formule suivante :

$$2(KO,\ 2BoO^{3},\ C^{8}H^{4}O^{10}),\ (KO,\ Ho^{10}C^{8}H^{4}O^{10}).$$

La crème de tartre soluble administrée à petite dose peut être considérée comme un acidule plutôt que comme un purgatif salin; elle agit à la manière des tempérants. C'est ainsi qu'on l'emploie dans les maladies inflammatoires, dans la jaunisse, les embarras gastriques; à plus haute dose, elle porte principalement son action sur la muqueuse intestinale et détermine des évacuations alvines; elle purge doucement sans déterminer de coliques. (Bouchardat.)

La crème de tartre soluble peut être employée comme tempérant et rafraîchissant à la dose de 5 à 15 grammes pour un litre d'eau sucrée.

A la dose de 15 à 30 grammes, c'est un laxatif très-doux et très-sûr, seulement il est bon de corriger sa grande acidité par une forte addition de sucre.

On l'a employée à l'extérieur pour stimuler des ulcères fongueux et indolents, à la dose de 60 grammes par litre d'eae.

Voici du reste quelques formules dans lesquelles il entre de la crème de tartre soluble :

Bouillon aux herbes purgatif.

Crème de tartre soluble.	30 gr.
Bouillon aux herbes.	1000 gr.

à prendre par verres.

Boisson tempérante.

Crème de tartre soluble.	10 gr.
Nitrate de potasse.	2 gr.
Sucre.	50 gr.
Eau.	1000 gr.

A prendre par verres.

Limonade à la crème de tartre.

Crème de tartre soluble.	15 gr.
Eau.	1000 gr.

Employée contre les encéphalites.

Mixture résolutive. (SCHWARTZ.)

Crème de tartre soluble.	2 gr.
Extrait de pissenlit.	10 gr.
— de chélidoine.	5 gr.
Eau distillée de mélisse.	150 gr.

Une cuillerée toutes les deux ou trois heures contre l'hépatite chronique.

Tartroborate de soude. — On l'obtient en évaporant à sec une solution de bitartrate de soude et d'acide borique. Il est complétement analogue à la crème de tartre soluble, avec laquelle il peut se combiner pour former un composé dont la formule est :

$$2(KO, 2BoO^3, C^8H^4O^{10})(NaO, 2BoO^3, C^8H^4O^{10})12HO.$$

(MM. Duflos et Vogel.)

Tartroborate de chaux. — M. Wittstein a préparé ce corps en versant du chlorure de calcium dans une solution de crème de tartre soluble, neutralisée par l'ammoniaque; il est alors combiné à du tartrate de chaux.

Je me suis demandé s'il n'existerait pas une combinaison d'acide borique et d'acide tartrique seuls. Comment l'acide tartrique peut-il empêcher l'acide borique de colorer la flamme de l'alcool en vert, s'il ne se combine pas avec lui? comment de son côté l'acide borique agît-il sur l'acide tartrique, lorsqu'il détruit son action sur la lumière polarisée? de plus : « Les « acides borique et tartrique, broyés ensemble donnent un « mélange qui est très-déliquescent, ce qui ferait supposer dans « ce produit l'existence d'un composé défini; car l'acide borique « et l'acide tartrique n'attirent pas l'humidité de l'air. » (Meyrac).

J'ai fait quelques expériences pour éclaircir ce sujet, et bien qu'elles ne soient pas concluantes je crois devoir les rapporter ici.

En faisant dissoudre dans l'eau un équivalent de chaque acide, et faisant évaporer à une douce chaleur, on obtient une masse

transparente gommeuse, attirant l'humidité, et tout à fait analogue aux différents tartroborates.

En faisant la même expérience avec de l'alcool qu'on laisse évaporer à l'air sec, on obtient de petits cristaux très-blancs et qui attirent aussi l'humidité. Ces cristaux sont très-solubles dans l'alcool, et en ajoutant à cette solution alcoolique de la potasse caustique dissoute elle-même dans de l'alcool, il se forme un précipité blanc identique avec la crème de tartre soluble, seulement il n'y existe pas d'acide borique libre.

J'aurais voulu examiner la quantité d'eau que ces petits cristaux peuvent perdre lorsqu'on les chauffe à 200°. Je regrette que le temps me manque pour faire cette expérience, qui aurait pu donner une preuve certaine de la combinaison de l'acide borique avec l'acide tartrique.

L'acide borique dissout par fusion les oxydes métalliques avec lesquels il forme des masses vitreuses différemment colorées qui servent à caractériser ces oxydes.

L'acide borique peut également dissoudre une forte proportion de silice, lorsqu'il est chauffé à une température très-élevée.

Composition. — L'acide borique se décompose trop difficilement pour que l'analyse puisse servir à trouver sa composition. Alors on se sert de sa synthèse.

On peut faire brûler un gramme de bore amorphe dans de l'oxygène, et voir combien il a absorbé d'oxygène pour se transformer en acide borique. Seulement ce procédé laisse à désirer. Le bore brûle dans l'oxygène, mais la surface qui brûle d'abord forme une couche d'acide borique qui préserve l'intérieur de l'oxydation.

Pour cette raison, on préfère brûler le bore avec de l'acide azotique; à mesure que l'acide borique se forme, il se dissout, et par conséquent n'empêche pas l'action de l'acide azotique, on fait ensuite bouillir la liqueur avec un poids connu d'oxyde de plomb, et on calcine le résidu, pour détruire l'azotate de plomb qui s'était formé. L'augmentation de poids qu'a subi l'oxyde de plomb indique la quantité d'acide borique qui s'est formée.

On trouve ainsi que 1 gramme de bore absorbe 2 grammes 3

centigrammes d'oxygène, pour se transformer en acide borique.

La composition de l'acide borique est donc :

Oxygène	68,78
Bore	31,22
	100,00

Dosage. — Aucun borate n'étant assez insoluble pour pouvoir servir à doser l'acide borique, on est obligé de le doser par différence. Je vais du reste indiquer les procédés les plus connus.

1° L'acide borique en dissolution aqueuse ou alcoolique ne peut pas être dosé par l'évaporation à siccité du liquide, même en présence de l'oxyde de plomb, car la vapeur d'eau ou d'alcool l'entraîne en quantité sensible. Dans ce cas, il vaut mieux opérer comme il suit : on ajoute à la dissolution contenant l'acide borique une quantité exactement pesée de carbonate de soude ; on évapore le liquide, on fait fondre le résidu, puis on le pèse.

Ce résidu est un mélange de borate et de carbonate de soude. Le poids du carbonate de soude ajouté fait connaître celui de la soude. On dose directement l'acide carbonique qui reste, et la différence est égale au poids de l'acide borique. (M. H. Rose.)

Dans ce procédé l'acide borique est dosé à l'état anhydre.

2° Un autre mode de dosage consiste à combiner l'acide borique à la potasse, à ajouter un excès d'acide fluorhydrique pur, et à évaporer à siccité dans une capsule en platine. Il faut ajouter assez d'acide fluorhydrique pour que, pendant l'évaporation, les vapeurs qui se dégagent rougissent le tournesol. Le précipité gélatineux de fluoborate de potasse (KFL, $BOFL^3$), qui se forme d'abord, se dissout à chaud, et se dépose pendant l'évaporation en petits cristaux durs. La masse saline sèche est abandonnée à la température ordinaire avec une dissolution d'acétate de potasse à 20 p. 100. Cette dissolution dissout les fluorures, fluorhydrate de florure, chlorure, azotate, et phosphate de potasse, et même un peu de sulfate de potasse. Les sels de soude s'y dissolvent également, quoique moins facilement ; quant aux autres bases qui pourraient être combinées avec l'acide borique, il faut les séparer préalablement en calcinant les combinaisons basiques à analyser avec du carbonate de potasse, après quelques heures de contact,

on rassemble le dépôt sur un filtre pesé, on lave avec une dissolution d'acétate de potasse, et finalement avec de l'alcool à 84° centésimaux. Le fluoborate préalablement desséché à 100°, est pesé; c'est un sel dense qui occupe un très-petit volume, (M. Stromeyer.)

3° Lorsqu'il s'agit simplement de déterminer la richesse commerciale d'un acide borique brut, on peut employer le procédé suivant. Le poids de l'eau est déterminé par une dessiccation à 40° ou 45° dans une étuve ou dans le vide; puis l'acide borique est dissous dans l'alcool; le résidu pesé donne à un centième près le poids des matières étrangères, formé de chlorures et de matière organique. On pourrait transformer l'acide borique de la dissolution alcoolique en borate neutre par l'addition de l'équivalent de soude caustique, BoO^3, NAO. Le borate lavé par l'alcool et pesé, indiquerait la quantité d'acide pur renfermé dans l'acide borique commercial. (M. Payen.)

D'après ce procédé on dose l'acide borique avec son eau de cristallisation. Il faut donc en tenir compte.

4° On met dans une capsule de porcelaine ou de platine pesée d'avance une quantité connue de la dissolution d'acide borique à analyser, on ajoute ensuite un poids déterminé d'oxyde de plomb pur et récemment calciné. On évapore doucement à sec; puis on chauffe au rouge faible le résidu, qu'on tient pendant quelque temps à cette température. Le résidu est un borate de plomb et d'oxyde de plomb libre, en soustrayant du poids total de ce résidu celui de l'oxyde de plomb qu'on y a introduit, la différence en plus indique le poids de l'acide borique qui se trouve dans la liqueur employée. Cette méthode fournit des résultats parfaitement exacts, lorsqu'on ne calcine pas le sel à une température plus élevée que celle qui a été indiquée. (M. Frésénius.)

Il ne faut pas perdre de vue que le poids que l'on obtient représente de l'acide borique anhydre. M. H. Rose prétend que la présence de l'oxyde de plomb, ne suffit pas pour empêcher la perte de l'acide borique pendant l'évaporation du liquide.

On peut avoir à doser de l'acide borique en présence d'acide sulfurique, il faut alors aciduler la liqueur avec de l'acide

chlorhydrique, puis précipiter tout l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum, on dose l'acide borique dans la solution.

Pour le doser en présence de l'acide phosphorique, il faudrait doser ce dernier acide en le transformant en phosphate ammoniaco-magnésien. Dans la liqueur filtrée on doserait l'acide borique.

Pour analyser un mélange d'acide borique et d'acide silicique, il faut encore doser l'acide borique par différence. On précipite la silice par un acide, on la calcine pour la rendre insoluble, en reprenant ensuite par l'eau, on lui enlève l'acide borique qu'elle peut contenir, et on la pèse.

Usage. — Maintenant que la Toscane fournit de grandes quantités d'acide borique, il est surtout employé pour préparer le borax.

En solution au centième et mélangé à un tiers ou un quart de son poids d'acide sulfurique, il sert à imprégner les mèches des bougies stéariques, qui alors se recourbent en dehors de la flamme, se charbonnent et forment un petit globule vitreux par suite de la fusion de l'acide borique. Ce petit globule se détache à mesure que la bougie brûle. On l'emploie aussi pour attaquer certaines roches dans lesquelles on veut doser la soude ou la potasse, il agit alors comme fondant.

L'acide borique entre encore dans la composition de certains verres, du strass, et dans l'émail de certaines poteries, pour cela on l'ajoute à un enduit qu'on applique à l'intérieur des cazettes (par corruption gazettes), la forte chaleur en fait volatiliser une partie, qui en se combinant aux bases que contiennent ces poteries forme des borosilicates, qui constituent une bonne couverte.

En pharmacie on emploie peu l'acide borique : la crème de tartre soluble est à peu près la seule préparation dans laquelle entre cet acide. Jadis cependant, il a été beaucoup vanté comme calmant et rafraîchissant. On l'emploie encore en gargarisme à la dose de 4 à 8 grammes pour 125 grammes d'eau miellée, dans les affections gangreneuses des amygdales et du larynx. J'ai reconnu que l'acide borique ingéré était éliminé à l'état de biborate alcalin par les urines ; et je n'en ai jamais trouvé à l'état libre.

GÉNÉRALITÉS SUR LES BORATES.

Il existe deux séries de borates qu'on peut facilement obtenir par double décomposition, les premiers sont les borates neutres et sont représentés par la formule générale

$$MO, BoO^3,$$

Les seconds sont les borates qui ont pour formule

$$MO, 2BoO^3.$$

L'acide borique peut de plus former avec les bases des borates doubles

$$MO, NO, 2BoO^3.$$

Tous ces borates sont susceptibles de cristalliser par fusion, excepté cependant les borates alcalins qui ne peuvent cristalliser que par voie humide, bien plus, par fusion, ces borates alcalins empêchent, lorsqu'ils sont en excès, la cristallisation des borates métalliques, qui alors produisent des verres plus ou moins limpides, et diversement colorés.

Comme j'ai déjà eu occasion de le dire, excepté les borates alcalins, tous les borates sont très-peu solubles, mais les biborates le sont plus que les borates neutres. Cependant les borates terreux se dissolvent assez bien dans des solutions de chlorure de baryum, de calcium, et d'ammonium. Ce dernier sel surtout les dissout bien, et empêche leur précipitation par certains réactifs.

L'air a une action très-manifeste sur les borates, surtout lorsqu'ils sont en poudre fine. Ils attirent alors l'humidité et l'acide carbonique. J'ai vu des borates qui, après un mois de préparation, faisaient une effervescence très-sensible avec les acides. L'action de l'air m'a paru être d'autant plus active que le borate était moins acide.

Les métalloïdes agissent en général sur les borates comme sur les carbonates. Ainsi le charbon qui n'a pas d'action sur l'acide borique, réduit les borates de potasse et de soude en borures de potassium et de sodium. Tous les borates insolubles se dissolvent dans les acides forts, et lorsqu'on neutralise ces acides, le borate se précipite. Mais en outre de cette action dissolvante, les acides, même les plus faibles, décomposent les borates, en mettant l'acide borique en liberté. Lorsque la température atteint 700 ou 800° l'acide borique au contraire est considéré comme très-puissant, susceptible de déplacer l'acide sulfurique, etc.

Ébelmen considérait l'acide borique comme un dissolvant des oxydes métalliques; de plus comme cet acide est volatil aux températures élevées des fours à porcelaine, il eut l'idée de lui faire jouer le même rôle, que l'eau joue dans les solutions ordinaires, lorsqu'en s'évaporant elle abandonne à l'état cristallin les corps qu'elle tenait en dissolution.

L'expérience réalisa ses prévisions; et par ce moyen il obtint d'abord toute la série des aluminates naturels cristallisés.

$MgO, \ Al^2O^3,$
$BaO, \ Al^2O^3,$
$CaO, \ Al^2O^3,$
$MnO, \ Al^2O^3,$
$FeO, \ Al^2O^3,$
$CO, \ Al^2O^3.$

Pour obtenir ces composés il les mélangeait suivant les équivalents à de l'acide borique fondu, et exposait le tout à la température d'un four à porcelaine. Ces cristaux sont identiques aux spinelles naturels correspondants : ainsi ils rayent facilement le quartz, cristallisent en octaèdres, et ont la même densité que les spinelles naturels.

En substituant l'oxyde de chrome à l'alumine, il réussit à former la série correspondante

$$MgO, \ Cr^2O^3.$$
$$MnO, \ Cr^2O^3.$$
$$ZnO, \ Cr^2O^3.$$
$$FeO, \ Cr^2O^3.$$

Ces cristaux, comme les précédents, sont identiques aux cristaux naturels.

Le même procédé lui a servi pour faire la synthèse de la cymophane

$$3(Al^2O^3), \ Gl^2O^3.$$

Ébelmen ne s'est pas arrêté là ; il a encore réussi à obtenir par la même méthode des silicates cristallisés, qui sont infusibles aux températures de nos fourneaux, tels que l'émeraude et le péridot

Gl^2O^3, Al^2O^3 (émeraude),
3 MgO, SiO^3 (Péridot hyalin),
9MgO, $2SiO^3$ (pyroxène).

Avec le zinc il a obtenu le composé correspondant

$$3ZnO, \ SiO^3.$$

Je cite toutes ces expériences, parce que j'ai été frappé du rôle de simple dissolvant qu'Ébelmen fait jouer à l'acide borique dans ces réactions ; je ne sais pas s'il a pris ce mot dans son sens absolu, mais il me semble impossible que les oxydes qui se dissolvent dans l'acide borique ne se combinent pas avec lui ; du reste le borate tribasique $3MgO,BoO^3$ qu'Ébelmen a obtenu cristallisé en chauffant un excès d'acide borique avec de la magnésie, prouve bien que ces deux corps s'étaient combinés.

Ses expériences prouvent, dans tous les cas, que les borates formés sont décomposables par la chaleur, et que lorsque la température est suffisamment élevée, l'acide borique peut se dégager complétement, puisque dans les cristaux obtenus il n'a pas trouvé traces d'acide borique.

Caractères distinctifs. — Les borates mélangés avec de l'acide sulfurique et de l'alcool, colorent la flamme de cet alcool en vert.

Les borates fondus sur un fil de platine avec un mélange de bisulfate de potasse et de fluorine, donnent à la flamme du chalumeau une belle couleur verte.

Si l'on chauffe un borate avec 3 ou 4 fois son poids d'acide sulfurique concentré, et du spath fluor, on obtient du fluorure de bore, facilement reconnaissable aux épaisses fumées blanches qu'il répand dans l'air, et à la propriété qu'il possède de carboniser le papier.

On peut distinguer les borates neutres et les biborates au moyen du chlorure de magnésium que les borates neutres précipitent, tandis que les biborates ne le précipitent pas.

Préparation. — Les borates peuvent s'obtenir par voie humide, par double décomposition; ou par voie sèche, en fondant de l'acide borique avec un oxyde ou un carbonate.

Dosage. — L'acide borique ne formant pas de combinaisons tout à fait insolubles, il faut le doser par différence dans les composés salins, soit en précipitant les bases des réactifs appropriés, et évaluant la quantité d'acide borique par la perte obtenue, soit en transformant les borates en sulfate par la méthode suivante : Un poids connu du composé à analyser, réduit en poudre fine, est délayé avec un excès d'acide fluorhydrique dans une capsule de platine. Après un contact suffisamment prolongé, on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré; puis on chauffe graduellement le mélange jusqu'à ce qu'il soit à une température assez forte pour éliminer l'excès d'acide sulfurique. L'acide borique est transformé en fluorure de bore $BoFl^3$ qui se dégage pendant que les bases restent à l'état de sulfates dont le poids permet de calculer celui de l'acide borique chassé. Le fluorure de calcium peut être substitué à l'acide fluorhydrique dans la proportion de quatre parties pour une partie de la matière à analyser. Cependant l'emploi du spath fluor présente l'inconvénient de laisser une grande quantité de sulfate de chaux qui rend plus difficile la détermination des bases.

Usages. — Le principal usage des borates métalliques est, je crois, de former des couleurs vitrifiables qu'on applique sur les poteries. Seulement on ne les emploie pas à l'état de pureté. Ce sont ordinairement des borosilicates de plomb et d'un métal colorant.

BORATES DE POTASSE.

BoO^3, KO,
$2BoO^3$, KO,
$3BoO^3$, KO,
$6BoO^3$. KO.

Le premier de ces borates se prépare en faisant fondre un équivalent de potasse et un équivalent d'acide borique. On peut le faire cristalliser en reprenant la masse par l'eau et la faisant évaporer. Les cristaux sont de petites aiguilles.

Ce sel est déliquescent, facilement fusible en un verre très-liquide, qui ne tarde pas à se ternir en attirant l'humidité et l'acide carbonique de l'air. Il fait alors effervescence avec les acides.

Biborate de potasse. — Ce sel peut se préparer, soit en faisant fondre un équivalent de potasse avec deux équivalents d'acide borique, soit en faisant réagir l'acide borique sur du carbonate de potasse. Il peut cristalliser en prisme rectangulaire; il contient alors huit équivalents d'eau, et il correspond au borax cubique. Il peut aussi cristalliser en prisme régulier à six pans. Il ne contient plus alors que cinq équivalents d'eau, et correspond au borax rhomboédrique. Ce borate est très-soluble dans l'eau, facilement fusible en un beau verre, moins altérable que le précédent.

J'ai essayé d'employer ce sel pour faire des essais au chalumeau, et j'ai trouvé qu'il donnait les mêmes réactions que le borax; seulement sa fusibilité est plus grande. Il attaque plus facilement les matières minérales et forme des perles très-limpides, mais qui s'altèrent plus facilement que celles du borax.

M. Laurent a signalé l'existence de deux autres borates acides auxquels il a donné pour formule

$3BoO^3$, KO, 8HO,
$6BoO^3$, KO, 10HO.

Je ne sais pas quels sont les moyens qu'il a employés pour préparer ces sels, mais ils doivent être très-instables; car si l'on ajoute dans une solution concentrée de borate de potasse un excès d'acide borique jusqu'à ce que la solution rougisse le tournesol, une simple addition d'eau suffit pour que la réaction devienne alcaline. Ce qui fait supposer que l'acide borique n'est pas resté combiné au borate de potasse.

BORATES DE SOUDE.

Dans la nature, on ne trouve que du biborate de soude, connu aussi sous les noms de borax et de tinkal. La forme primitive de ses cristaux est un prisme oblique à base rhombe, dont les pans font entre eux un angle de 87°, et s'inclinent sur la base de 101°20′; il contient 47 pour 100 d'eau, comme le borax prismatique du commerce.

Jadis il venait complétement de l'Inde, où il existe dans certains lacs qui avoisinent les montagnes du Tibet. Pour l'envoyer en Europe, on l'enduit d'une matière grasse qui est destinée à l'empêcher de s'effleurir à l'air. La matière organique qu'il contient lui donne une couleur gris verdâtre qui disparaît lorsqu'on le calcine à l'air.

On a trouvé du borax dans l'île de Ceylan, dans la Tartarie méridionale, en Transylvanie, en Saxe, près d'Halberstadt, dans les eaux mères des salines de Bex, en Suisse (M. Baup). M. Fresénius en a trouvé dans les eaux d'Olette (Pyrénées-Orientales); M. Bouis dans celles de Bagnères-de-Luchon, de Baréges, de Cauterets, de Labassère et de Vichy. Enfin M. Filhol a démontré sa présence dans le feldspath des Pyrénées, dans la pegmatite de l'Aveyron, dans les potasses du commerce et dans les cendres des végétaux.

Le borax le plus estimé dans le commerce vient de Necbal.

Si le biborate de soude est la seule combinaison d'acide borique et de soude qui existe dans la nature, la chimie a réussi à combiner ces deux corps dans plusieurs autres proportions que je vais passer en revue avant d'étudier le borax en particulier.

BORATE NEUTRE DE SOUDE.

$NaO, BoO^3, 4HO.$

Ce sel s'obtient en fondant ensemble un équivalent de borax et un équivalent de carbonate de soude. Lorsque la fusion a été bien complète, on laisse refroidir la masse qu'on reprend ensuite par l'eau et qu'on fait cristalliser. Il se forme alors de gros cristaux volumineux.

D'après M. Arfwedson, si l'on met un excès de carbonate de soude, on obtient un borate plus basique qui a pour formule

$$(NaO)^3 (BoO^3)^2.$$

Si l'on sature jusqu'à refus une solution de borax par de l'acide borique, on obtient un sel qui a pour composition $NaO, 6BoO^3$ (M. Laurent.)

Enfin si l'on fait bouillir du sel ammoniac avec du borax, il y a double décomposition entre ces deux sels ; il se forme du chlorure de sodium, et il se dégage de l'ammoniaque. On obtient ainsi un borate acide de soude qui a pour formule $NaO, 4 BoO^3, 10 HO$. Si le sel ammoniac a été employé en excès, la liqueur contient aussi de l'acide borique libre (M. Bolley).

BIBORATE DE SOUDE (BORAX).

$NaO, 2BoO^3, 10HO.$

Le borax est un sel incolore dont la saveur et la réaction sont alcalines. Il cristallise en prismes hexaèdres lorsque la cristallisation se fait à une basse température. Dans cet état, il contient 10 équivalents d'eau ou 47 p. 100 de son poids. Mais « une dis-
« solution de borax marquant 30° à l'aréomètre de Baumé, qui
« cristallise au-dessus de 65°, laisse déposer du borax sous la
« forme octaédrique. Ces cristaux ne contiennent que 5 équiva-
« lents d'eau et sont représentés par la formule

$NaO, 2BoO^3, 5HO.$

(MM. Payen et Buran).

Le borax est à peine soluble dans l'alcool, mais se dissout très-bien dans l'eau, surtout lorsque la température est un peu élevée. Je donne ici un tableau de la solubilité du borax prismatique.

100 parties d'eau à	0°	dissolvent	2,83 de borax
—	10	—	4,65
—	20	—	7,83
—	30	—	11,90
—	40	—	17,90
—	60	—	40,43
—	80	—	76,19
—	100	—	201,13

Le borax fond très-facilement dans son eau de cristallisation, puis devient spongieux ; mais en continuant l'action de la chaleur, il subit la fusion ignée et forme un beau verre bien transparent.

Le borax s'effleurit à l'air sec lorqu'il est cristallisé en prismes; il perd alors 5 équivalents d'eau et se transforme en borax octaédrique, mais il se conserve bien dans l'air humide. Le borax octaédrique, au contraire, se conserve bien dans l'air sec, mais dans l'air humide il perd sa transparence et se transforme en borax prismatique en gagnant 5 équivalents d'eau.

Le chlore, le brome et l'iode agissent de la même manière sur le borax; il se forme des chlorures, bromures, iodures de sodium, des chlorates, bromates, iodates de soude, et l'acide borique est mis en liberté.

Le charbon fortement chauffé avec du borax forme de l'oxyde de carbone et du borure de sodium.

Le soufre agit sur une dissolution bouillante de borax comme sur de la soude caustique, et produit de l'hyposulfite de soude et du persulfure de sodium (M. Barreswill).

Cependant cette réaction présente une anomalie assez singulière. Ainsi la même quantité de borax en solution concentrée dissout moins de soufre que si la solution était étendue.

Les acides les plus faibles, tels que les acides sulfureux, sulfhydrique, carbonique, etc., peuvent décomposer le borax en solution et mettre l'acide borique en liberté.

« Une dissolution de borax est complétement décomposée en « acide borique et en carbonate de soude, quand on la soumet à « l'action de l'acide carbonique comprimé à deux ou trois atmo- « sphères. Sous la pression ordinaire, la décomposition n'est que « partielle. »

(Gay-Lussac).

Je me suis assuré que l'acide sulfhydrique décompose les borates alcalins; en ajoutant de l'acide sulfhydrique à une solution de borate alcalin, et faisant réagir un sel de fer sur ce mélange, j'ai ainsi obtenu un précipité noir de sulfure de fer. Or si l'acide sulfhydrique n'avait pas décomposé le borate alcalin, je n'aurais pas obtenu ce précipité.

Les acides benzoïques, tanniques, galliques, les acides gras, peuvent s'emparer d'une partie de la soude du borax.

(M. Schweitzer).

Si l'on calcine au rouge vif deux parties de sel ammoniac desséché et une partie de borax pur et anhydre on obtient de l'azoture de bore BoAz.

(Wœhler).

Le borax mélangé à du bitartrate de soude ou d'ammoniaque, donne des sels gommeux et déliquescents.

En fondant du borax avec un mélange de platine et de charbon, M. Descotils a obtenu du borure de platine.

Le borax peut se combiner avec le florure de sodium et former deux composés différents qui ont pour formule

$$NaO,\ 2BoO^3,\ 3NaFl,$$
$$NaO,\ 2BoO^3,\ 6NaFl,\ 22HO.$$

Les deux sels s'obtiennent en faisant dissoudre dans de l'eau bouillante les proportions de ces deux sels, que représentent les formules, et faisant évaporer à une douce chaleur. Tous deux se déposent en prismes rectangulaires à quatre pans, obliquement tronqués, et dont deux arêtes manquent. Ses cristaux se boursouflent par la chaleur, puis fondent. Si alors on refroidit brusquement, on obtient une masse vitreuse ; mais si on laisse refroidir lentement, le fluorure de sodium se sépare en partie.

Préparation. — Le borax s'obtient en décomposant le carbonate de soude par de l'acide borique de Toscane. Cette opération se fait en grand dans l'industrie, où l'on opère dans des cuves contenant 3 ou 4,000 litres, et qui sont chauffées par de la vapeur. Mais le borax brut qu'on obtient ainsi ne peut pas servir aux besoins de l'industrie, et on le raffine par le procédé de M. Payen que je vais citer d'après lui.

Préparation du borax prismatique. — Ce borax s'obtient facilement en cristaux solides et assez volumineux pour qu'ils se prêtent aux manipulations des orfèvres, bijoutiers, etc... Toutefois, il faut que la cristallisation ait lieu en grandes masses, et qu'elle s'opère d'une manière lente et régulière, au sein d'un liquide contenant un léger excès d'alcali et ne dépassant pas une certaine densité.

Voici comment on réunit ces conditions : Dans une cuve en bois doublée en plomb ayant 2 mètres de diamètre et 3 de profondeur, chauffée à l'aide de la vapeur libre par un tube plongeur, on porte environ 5,600 litres d'eau à la température de l'ébullition. On tient plongé dans ce liquide un grand panier retenu par une chaîne de suspension, et fait en tôle percée de trous, ou en grosse toile métallique en fer ; on remplit ce panier de cristaux de borax brut, et l'on en ajoute de nouvelles quantités à mesure que la dissolution a lieu ; on verse dans le même ustensile 4 kilogrammes de carbonate de soude cristallisée par chaque quintal métrique de borax, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que la solution marque 22° à l'aréomètre de Baumé ; alors on cesse d'introduire la vapeur, et lorsque le liquide est resté en repos pendant deux heures, on le soutire à l'aide du robinet, placé à quelques centimètres au-dessus du fond, dans un cristallisoir de forme presque cubique, ayant une section horizontale de 2^m,5 et 1^m,45 de profondeur. Ce cristallisoir de plomb, épais de 6 centimètres, est soutenu par une caisse formée de madriers, maintenus par de fortes équerres et reliés par des traverses en bois que terminent des boulons en fer. Il doit être fermé d'un couvercle doublé de plomb, et dont la moitié antérieure se soulève par une chaîne passant sur une poulie et s'enroulant sur un treuil. Dans une fa-

brique où l'on établit trois ou quatre cristallisoirs semblables, il convient de les disposer chacun dans une pièce à part, n'ayant que les dimensions utiles au service du cristallisoir, afin qu'il n'y soit pratiqué aucune opération qui puisse occasionner des secousses ou des courants d'air froid, capables de troubler la cristallisation. Le cristallisoir étant rempli jusqu'à 3 ou 4 centimètres de ses bords et le couvercle fermé, il s'établit bientôt, par la condensation de la vapeur, une couche d'eau sur la dissolution. Cette eau empêche la formation, à la superficie, de menus cristaux qui tomberaient au fond, où ils s'aggloméreraient en croûtes cristallines. Au bout de seize à vingt-huit jours, suivant la température extérieure, la cristallisation est arrivée à son terme, et la température du liquide s'est abaissée à 25° ou 28°. Si l'on attendait davantage, les dernières parties des cristaux formés pourraient fixer avec elles des matières colorantes ou alumineuses précipitées par le refroidissement. Trois heures après le soutirage, on relève les couvercles ; deux hommes entrent dans le cristallisoir, détachent les cristaux à l'aide d'un fort ciseau aciéré qu'ils enfoncent à coups de marteau, en évitant d'entamer le plomb des parois.

Les cristaux sont enlevés dans des paniers de tôle, et entassés sur une table où ils se dessèchent spontanément, et dès le lendemain on peut les trier et les emballer.

Préparation du borax octaédrique. — Cet autre produit du raffinage est préférable pour toutes les applications, car il est plus solide, plus résistant, contient moins d'eau, se boursoufle moins, se fond plus vite et adhère mieux aux surfaces à *braser*.

La production accidentelle du borax octaédrique, en diminuant les quantités de borax cristallisé, soit dans les essais en petit, soit dans la fabrication, a longtemps donné lieu à des anomalies inexplicables, jusqu'au moment où M. Payen découvrit la composition de ce borax et les conditions de sa formation.

On emploie, pour obtenir le borax octaédrique, les mêmes ustensiles que pour préparer le borax prismatique ; on ne change dans les opérations du raffinage que les proportions de borax et d'eau. Dans la cuve où la dissolution s'opère par l'eau chauffée à la vapeur, on ajoute du borax brut en plus grande quantité, et,

au lieu de s'arrêter lorsque la dissolution marque 22°, on continue cette addition jusqu'à ce que l'aréomètre soit à 30°; alors on fait couler le liquide dans le grand cristallisoir profond, et la cristallisation commence dès que la température est descendue à 79° centésimaux. Lorsque le thermomètre plongé dans la solution ne marque plus que 56°, tout le borax octaédrique est formé en cristaux adhérents aux parois et soudés entre eux. Si l'on attendait davantage, une nouvelle cristallisation commencerait et recouvrirait bientôt la première de cristaux prismatiques. Il faut donc se hâter de tirer le liquide à l'aide de deux ou trois siphons. Une grande célérité est d'autant plus utile que le refroidissement produit par la rentrée de l'air précipite des menus cristaux prismatiques. Quand le liquide est tiré, on laisse refroidir les cristaux le moins brusquement possible; puis, au bout de cinq ou six heures, on détache au ciseau le borax qui s'enlève par plaques; on concasse celles-ci à volonté. On doit conserver ce borax à l'air sec, car l'humidité le désagrége en formant peu à peu du borax prismatique.

Essai du borax. — Dans le commerce, on essaye le borax par un procédé qui a été donné par Gay-Lussac, et qui repose sur le même principe que l'alcalimétrie. Je vais, du reste, le rapporter tel qu'il se trouve dans les ouvrages de chimie.

Pour essayer un borax, on en fait dissoudre à chaud 15 grammes dans environ 50 centimètres cubes d'eau; on colore la dissolution en bleu clair par quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on y verse peu à peu, avec une burette graduée, de l'acide sulfurique normal. Cet acide contient, par litre, 100 grammes d'acide sulfurique monohydraté, et comme la burette est divisée en demi-centimètres cubes, 100 divisions de cet instrument représentent 5 grammes d'acide concentré.

La dissolution de borax, traitée par l'acide sulfurique, ne tarde pas à prendre une couleur vineuse qu'elle conserve jusqu'à la fin de la saturation. Lorsque le borax est entièrement décomposé, deux ou trois gouttes d'acide normal ajoutées en excès font changer la nuance vineuse en une teinte pelure d'oignon.

Pour rendre ce changement de couleur plus facile à apprécier,

il est bon de colorer de l'eau avec du tournesol, de lui donner une couleur pelure d'oignon avec deux gouttes d'acide sulfurique titré et de comparer la teinte de cette liqueur avec celle de la dissolution de borax que l'on analyse. Comme la proportion considérable d'acide borique que contient la dissolution chaude de borax, et qui se dépose au moment de la saturation, rend moins sensibles les changements de couleur, on ne doit terminer la saturation qu'après avoir laissé refroidir la dissolution. Lorsque la teinte de la liqueur que l'on essaye est exactement pareille à celle qui sert de terme de comparaison, on lit sur la burette le nombre des divisions qui représente le volume de l'acide normal employé : le titre ainsi obtenu est un peu trop élevé ; en effet, il n'indique pas seulement la quantité d'acide sulfurique qu'il a fallu employer pour décomposer le borax, mais encore l'excès d'acide qui a été nécessaire pour donner à la liqueur une teinte pelure d'oignon. On retranche ordinairement du titre observé trois gouttes ou une demi-division de la burette ; l'expérience a prouvé que cette quantité d'acide sulfurique représente à peu près l'excès d'acide que l'on a dû ajouter pour faire passer au rouge pelure d'oignon la teinture de tournesol.

Usages. — Le borax fond en passant par l'état visqueux. En fusion il a une grande tendance a décomposer les sels métalliques, dont il prend la base pour former des borates neutres ; il met alors leur acide en liberté. Il peut même dissoudre certains acides, tels que la silice, pour former des acides mixtes qui sont fusibles. Toutes ces propriétés en font le réactif le plus important pour l'analyse au chalumeau. Je ne d'écrirai pas tous les détails qu'exige ce genre d'analyse ; mais comme je n'ai trouvé, dans aucune chimie française, de tableau un peu complet pour l'analyse au chalumeau, je crois devoir en donner un que j'ai construit d'après des ouvrages étrangers.

Réactions des oxydes métalliques avec le borax.

	FLAMME OXYDANTE.		FLAMME RÉDUCTRICE.	
	Perles chaudes.	Perles froides.	Perles chaudes.	Perles froides.
Silice.	Incolore. En toute proportion.	donnent au flamber des perles blanches opaques.	perles gris opaque (surtout à froid), si on n'a pas soufflé longtemps.	incolore si on a soufflé longtemps.
Alumine.				
Étain.				
Baryte.				
Strontiane.				
Chaux.				
Magnésie.				
Glucine.				
Yttria.				
Zircone.				
Thorine.				
Cantbane.				
Argent.				
Acide tantalique.				
— niobique.				
— pélopique.				
— tellurique.				
Zinc.	jaune pâle. — En petite quantité les perles sont incolores.	au flamber donnent des perles blanches opaques.		
Cadmium.	jaune pâle.			
Plomb.	jaune.			
Bismuth.	orange.			
Antimoine.	jaune.			
Acide titanique.	jaune.			
— tungstique.	jaune.			
— molybdique.	jaune foncé.			
— vanadique.	jaune.			
Chrome.	rouge foncé.	vert tirant sur le jaune.		vert émeraude.
Uranium.	rouge.	jaune opaque au flamber.		vert bouteille.
Fer.	rouge brun.	jaune.		
Nickel.	violet ou améthyste.	violet ou améthyste.	incolore.	incolore.
Manganèse.				
Cobalt.	bleue.	bleue.	bleue.	bleue.
Cuivre.	verte.	verte.	rouge brun.	rouge foncé.

Les propriétés du borax de dissoudre les oxydes métalliques, et de fondre en formant une masse vitreuse, expliquent son utilité dans la soudure des métaux. Il agit en mettant les surfaces de ces métaux en contact intime, seule condition dans laquelle la soudure puisse se faire. On s'en sert encore, pour les mêmes raisons, dans les essais métallurgiques au creuset.

Le borax rend le verre plus fluide et plus liant, ce qui en facilite beaucoup le travail.

Introduit dans les fondants des couleurs vitrifiables, il leur communique les mêmes propriétés de fusibilité et de ductilité que leur donnerait un excès d'oxyde de plomb.

Il entre dans la composition de certaines couvertes de poteries, où il agit en fixant la soude dans les silicates et empêche ainsi certaines défectuosités de se produire.

Tous les verres qui servent à la confection des glaces, des strass blancs et colorés, contiennent du borax.

En médecine, le borax a été vanté pris à l'intérieur comme fondant, emménagogue, sédatif, et pour faciliter l'accouchement lorsque la femme est en proie à une exaltation de sensibilité.

Sirop boraté (Trousseau).

Borax.	5
Sirop de sucre. . .	100

A prendre par cuillerée à café 8 ou 10 fois par jour, en ayant soin de ne pas boire immédiatement. M. Trousseau emploie ce sirop contre le catarrhe laryngé.

En gargarisme, il est employé contre les aphthes et les salivations exagérées.

Liqueur contre les aphthes (Swédiaur).

Borax en poudre . . . . 5 grammes.

Faites dissoudre dans :

Eau de roses. . . . . 20 —

Ajoutez :

Miel rosat. 40 —

Teinture de myrrhe. . . . . 20 —

Touchez les aphthes avec un pinceau imbibé de cette liqueur.

Collutoire boraté (Bahi).

Semences de coing. . . .	32	grammes
Eau commune.	750	—

Faites bouillir jusqu'à réduction des deux tiers, passez et ajoutez

Borax. . . .	12	grammes
Miel rosat. .	64	—

Dans la salivation mercurielle ou autre, on s'en gargarise toutes les heures.

Collutoire contre le muguet (Gubler).

Borax.	10 gr.
Eau.	200 gr.
Teinture de pyrètre. .	ãã 10 gouttes.
Essence de de menthe.	

Lotion de borate de soude (Hufeland).

Borate de soude.	2 gr.
Eau de roses.	ãã 30 gr.
— de fleurs d'oranger. .	

Contre les taches de rousseur. On les humecte trois ou quatre fois par jour avec cette solution, en ayant soin de la laisser sécher sur les parties.

Topique contre les engelures (Hufeland).

Borate de soude.	10 gr.
Onguent rosat.	10 gr.

Pour frictionner les parties malades.

Mélange contre les gerçures (Brinton).

Borax.	3 gr.
Glycérine pure.	40 gr.
Eau.	150 gr.

Contre les gerçures de la langue ou de la peau.

Son contre les engelures (Baudot).

Borax.	15 gr.
Alun.	10 gr.
Benjoin.	10 gr.
Moutarde.	60 gr.

Racine d'iris. .	āā	50 gr.
Son.		
Son d'amandes. . .		150 gr.

Employer avec un peu d'eau pour prévenir les engelures.

Collyre boraté (Desmarres).

Eau distillée.	120 gr.
— de laurier cerise.	5 gr.
Borax.	10 à 50 centigr.

A employer tiède, sans œillère, dans la conjonctivite.

Collyre boraté (Dannecy).

Borax.	1 gr.
Glycérine pure.	10 gr.
Eau distillée de laurier cerise.	5 gr.
— distillée.	84 gr.

Ophthalmies chroniques.

BORATE DE POTASSE ET DE SOUDE.

$NaO, KO, 2(BoO^3)$.

En faisant dissoudre un équivalent de potasse caustique dans une solution bouillante et saturée de borax, j'ai obtenu, par refroidissement, un sel cristallisé qui contenait les deux bases combinées à l'acide borique. J'ai fait redissoudre ces cristaux dans un peu d'eau, et je les ai lavés à l'alcool à plusieurs reprises; je les ai fait ensuite recristalliser. Ces lavages à l'alcool sont très-faciles à faire, attendu que la dissolution aqueuse de ce sel ne se mêle pas à l'alcool, qui surnage comme s'il était sur une huile lourde.

Ce sel, que j'ai peu étudié, m'a paru attirer rapidement l'acide carbonique de l'air, surtout lorsqu'il est en solution.

BORATE DE LITHINE.

BiO, BoO^3.

Ce borate ressemble beaucoup au borate de soude; il a une

saveur urineuse, et toutes ses réactions sont alcalines. Par la chaleur il se boursoufle et fond en un verre très-limpide.

BORATES D'AMMONIAQUE.

Dans la nature, on ne trouve qu'un borate d'ammoniaque, qui est la Larderellite et qui a pour composition

$$AzH^3,\ HO,\ 2BoO^3.$$

En chimie, on connaît plusieurs borates d'ammoniaque qui ont pour composition

$$3(AzH^3HO)\ 4(BoO^3),$$
$$AzH^3HO,\ 2BoO^3,\ 4HO,$$
$$AzH^3HO,\ 4BoO^3,\ 6HO,$$
$$AzH^3HO,\ 6BoO^3.$$

On n'a pas encore pu obtenir le borate neutre d'ammoniaque; ainsi, lorsqu'on fait absorber du gaz ammoniac par de l'acide borique, on n'obtient pas de borate neutre, mais le premier de la série

$$3(AzH^3,\ HO),\ 4(BoO^3).$$

Le composé $AzH^3,HO,2BoO^3,4HO$ a été obtenu par Soubeiran en faisant dissoudre de l'acide borique dans de l'ammoniaque faible et faisant évaporer la liqueur. C'est un sel efflorescent qui cristallise en octaèdres rhomboïdaux.

En saturant à chaud de l'ammoniaque concentré avec de l'acide borique jusqu'à ce que la liqueur ne soit plus alcaline, on obtient le composé

$AzH^3.HO.4(BoO^3)\ 6HO$, qui cristallise en prismes hexagonaux.
(M. L. G. Gmelin.

Enfin le dernier composé $AzH^3\ HO\ 6BoO^3$) s'obtient en faisant bouillir une solution du quadriborate jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'ammoniaque.

Tous ces borates sont décomposés par la chaleur; l'ammoniaque se dégage et l'acide borique se fond.

M. Payen a proposé d'employer le biborate d'ammoniaque pour rendre les tissus incombustibles. En effet, lorsqu'on enflamme des tissus imprégnés d'une solution de biborate d'ammoniaque, ce sel est décomposé par la chaleur, l'ammoniaque qui se dégage entoure le point en ignition d'une atmosphère préservatrice, et l'acide borique, de son côté, forme en fondant un vernis vitreux qui empêche la flamme de se communiquer. Pour cet emploi, M. Payen conseille de préparer le biborate d'ammoniaque, en faisant réagir du borax sur du sulfate d'ammoniaque dans des liqueurs bouillantes. Le sulfate de soude formé, étant peu soluble dans l'eau bouillante, se précipiterait, et la liqueur pourrait fournir du biborate d'ammoniaque à bon marché.

BORATES DE BARYTE.

$BaO,\ BoO^3,$

$BaO,\ 2BoO^3,$

En précipitant un sel de baryte en solution avec du borate neutre de soude ou de potasse, on obtient un sel blanc pesant qui contient

Baryte.	68,6
Acide borique.	31,4
	100,0

La formule de ce sel est donc bien $BaO,\ BoO^2$. J'ai trouvé que ce sel est d'une insolubilité presque absolue, et je crois qu'il pourrait constituer un mode de dosage de l'acide borique.

Si pour précipiter le sel de baryte on emploie une solution de borax, on obtient encore un précipité blanc, mais qui est plus soluble que le précédent, et qui contient

Baryte.	52,2
Acide borique.	47,8
	100,0

Ce sel a pour formule $BaO\ 2BoO^2$. Il peut se dissoudre en quantité notable dans le chlorhydrate d'ammoniaque ou dans le chlorure de

barium. Tous les deux sont fusibles, mais le borate neutre l'est moins que le biborate.

Brongniart, en chauffant de la baryte et de l'acide borique dans les fours de Sèvres, a obtenu une masse vitreuse contenant des cristaux prismatiques limpides, dont il ne donne pas la composition.

Il a aussi obtenu un borate double de soude et de baryte cristalisé en lames éclatantes.

BORATES DE STRONTIANE.

$StO, BoO^3,$
$StO, 2BoO^3,$
$StO, 6BoO^3.$

Le premier de ces borates s'obtient par double décomposition, au moyen d'un sel de strontiane soluble et d'un borate neutre alcalin.

Il contient :

Strontiane.	59,8
Acide borique.	57,6
	100,0

Sa formule doit donc être, $StO\ BoO^3$.

Le second se prépare par l'action du borax sur un sel de strontiane.

Il contient :

Strontiane.	42,5
Acide borique. . .	57,5

C'est donc un biborate de strontiane.

Enfin M. Frémy a signalé l'existence d'un troisième borate qui a pour formule $StO^4\ 6BoO$; qui est pulvérulent.

Tous ces borates sont très-peu solubles, et ils le sont d'autant moins qu'ils contiennent une plus grande proportion de strontiane ; leur fusibilité suit le même ordre.

Brongniart prétend que la strontiane combinée à l'acide borique donne des composés plus fusibles que la baryte. En fondant ces deux corps dans des fours à porcelaine, il a obtenu des masses vitreuses contenant des cristaux.

BORATE DE CHAUX.

Beudant a trouvé du borate de chaux en Toscane à la surface du sol, il croit que ce corps est le résultat d'une double décomposition entre le carbonate de chaux et le borax. M. Hayes a découvert que certaines argiles du Pérou contiennent des rognons de borate de chaux; ces rognons sont constitués par des fibres soyeuses blanches : dans le pays on les appelle *teza*. En minéralogie, ce borate est connu sous le nom d'Hayésine.

Sa composition a été déterminée par M. Salvetat qui y a trouvé

Eau	41,25
Acide borique	12,11
Chaux	16,32
Matières terreuses	8,00
Acide sulfurique	10,66
Soude correspondante	8,95
Chlore	2,71
Sodium correspondant	1,50

(M. Salvetat.)

En Norwége et près de Modène on a trouvé un borosilicate de chaux nommé Datholite qui est composé de

Chaux	35,5
Acide silicique	36,5
Acide borique	24,0
Eau	4,0
	100,0

Aujourd'hui on exploite le borate de chaux naturel pour en retirer l'acide borique.

Le borate de chaux peut être obtenu sous la forme d'une masse amorphe, soit en mélangeant une dissolution de borate de soude neutre avec une dissolution de chlorure de calcium, soit en versant de l'eau de chaux dans une dissolution de borax. (Berzelius.)

En calcinant deux parties de fluorure de calcium et une partie

d'acide borique fondu, il se forme du borate de chaux et du fluorure de bore

$$4BoO^3 + 3OCaFl = 3(BoO^3, CaO) + BoFl^3.$$

(Gay-Lussac et Thénard.)

Brongniart en fondant de l'acide borique et de la chaux, a obtenu des cristaux.

En mélangeant à une solution de chlorure de calcium du borate neutre et du biborate de soude, j'ai obtenu deux sels différents, qui correspondent aux deux borates de baryte, et qui ont pour formule

$$CaO,\ BoO^3,$$
$$CaO,\ 2BoO^3.$$

« Le borate de chaux naturel peut être immédiatement appli-
« cable aux besoins de l'industrie comme fondant. On a essayé
« de faire, à la manufacture de Sèvres, des glaçures au borate de
« chaux, pour vernir les terres cuites, tout simplement en sub-
« stituant le borate de chaux au borax. Il suffit de fondre un
« mélange de

Minium.	2000 gr.
Sable.	1000 gr.
Borate de chaux.	500 gr.

« pour avoir une glaçure de bonne qualité. » (M. Salvetat.)

BORATES DE MAGNÉSIE.

Il existe un borate de magnésie naturel, nommé Boracite qui a pour composition

$$\dot{M}g^3,\ \dddot{B}o^4.$$

La forme primitive de ses cristaux appartient au système cubique, mais ils ont un caractère hémiédrique qui les transforme en cubotétraèdres ; on en connaît plusieurs variétés qui sont la Boracite cubotétraédrique, une autre émarginée sur les arêtes du

cube, la Boracite quadriduodécimale de Haüy, etc.; toutes ces formes sont des combinaisons du tétraèdre avec le dodécaèdre, mais c'est toujours ce dernier qui domine.

M. Guillardon en a trouvé dans un gypse près Lunebourg qui était en petites masses fibreuses.

Lorsqu'elle est bien pure, la boracite est incolore et vitreuse, mais elle est souvent d'un blanc sale et seulement translucide.

Sa densité est égale à 2,9.

Sa dureté est de 6,5.

Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides forts. Au chalumeau elle donne un globule vitreux, qui se hérisse d'aiguilles cristallines et devient blanc opaque. Les lames de la boracite dépolarisent la lumière en produisant les phénomènes de la polarisation lamellaire; les cristaux sont doués de la pyroélectricité polaire, la chaleur leur fait acquérir huit pôles électriques, qui correspondent aux angles solides du cube, et dont quatre sont positifs et quatre négatifs. La boracite s'altère à l'air humide sans changer de forme extérieure. Les cristaux deviennent opaques et il se forme dans leur intérieur des aiguilles cristallines, qui sont groupées en douze systèmes rayonnants qui correspondent aux faces du dodécaèdre rhomboïdal. Ils ont alors perdu une partie de leur acide borique et contiennent un peu d'eau.

Toutes les variétés de boracite ont la même composition.

Les principaux gisements de boracite sont : près de Lunebourg (Brunswick), dans un gypse saccharoïde; au Childstein et au Segeberg.

On connaît encore l'hydroboracite qui est un borate double de magnésie et de chaux, ayant pour formule

$$(\dot{Mg}, \dot{Ca}^3, \dddot{Bo}^3, \dot{H}^6).$$

Je dois ajouter ici que M. W. Heintz a obtenu de la boracite artificielle en faisant fondre un mélange de chlorure de magnésium et de chlorure de sodium avec du borate de magnésie et de l'acide borique fondu (M. Heintz).

En chimie, on peut obtenir un grand nombre de borates de magnésie de composition différente.

1° J'ai trouvé qu'en faisant réagir un borate *neutre* en solution avec un sel de magnésie, on obtient un précipité blanc qui a pour formule MgO BoO^3. Seulement si l'on opère avec du sulfate de magnésie, le précipité qui s'était d'abord formé se redissout; en employant du chlorure ou de l'azotate de magnésie, le précipité ne se redissout pas. Ce borate est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout très-bien dans une solution d'acide borique. Le biborate de magnésie étant soluble ne peut pas s'obtenir par double décomposition. En faisant dissoudre de la magnésie dans de l'acide borique en solution, on peut, suivant la proportion d'acide borique employée, obtenir deux borates de magnésie qui ont pour formule

$$MgO(BoO^3)^3,\ 8HO,$$
$$MgO(BoO^3)^6,\ 8HO.$$

Ces deux sels cristallisent par évaporation de la solution.

Tous ces borates sont fusibles à des températures élevées, et ils le sont d'autant plus qu'ils sont plus acides.

Ebelmen a obtenu un borate 3MgO BoO^3.

En soumettant à la haute température d'un four à porcelaine un mélange de magnésie et d'acide borique, l'excès d'acide s'est volatilisé peu à peu, et il s'est formé des cristaux nacrés, radiés, insolubles dans l'eau, à peine fusibles.

En opérant de la même manière, il a pu combiner de l'oxyde de chrome et de l'oxyde de fer au borate basique précédent; il a ainsi obtenu des composés ayant pour formule

$$(Cr^2O^3)^3,\ (MgO)^3,\ (BoO^3)^2,$$
$$(Fe^2O^3)^3,\ (MgO)^3,\ (BoO^3)^2.$$

Ebelmen, en faisant agir de la chaux sur du borate de magnésie à une température très-élevée, a obtenu de la magnésie cristallisée identique à la Périclase de la Somma.

Brongniart, en chauffant dans un four à porcelaine un mélange de

Magnésie calcinée.	100
Acide borique.	49

a obtenu une masse vitreuse contenant des cristaux très-nets,

transparents, ayant la forme de prismes aplatis. Seulement il ne dit pas quelle en était la composition, et comme son mélange n'était pas fait suivant des proportions définies, j'ignore quel pouvait être ce borate.

Il a aussi obtenu un culot très-bien cristallisé en fondant

Magnésie.	100
Borax.	100

Ces cristaux devaient être formés d'un borate double de soude et de magnésie, mais leur composition est incertaine pour les mêmes raisons que celles du composé précédent.

Dosage de la magnésie dans les borates. — S'il s'agit d'un borate de magnésie soluble, on précipite la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, et l'acide borique est dosé par différence.

Si le borate est insoluble dans l'eau, on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on sursature par l'ammoniaque, et l'on ajoute du phosphate de soude. Le phosphate ammoniaco-magnésien se précipite et l'acide borique est encore dosé par différence.

Dans ces circonstances le pyrophosphate de magnésie contient toujours des traces d'acide borique (M. H. Rose.)

BORATE D'ALUMINE.

Les combinaisons de l'acide borique et de l'alumine sont à peine connues en chimie. Le précipité qu'on obtient en faisant réagir une solution de borate de soude sur un sel d'alumine, est blanc, déliquescent, un peu astringent, fusible et vitrifiable.

Brongniart n'a pas pu le faire cristalliser.

BORATE DE MANGANÈSE.

Le borate neutre, MnO, BoO^3, s'obtient en faisant réagir du borate neutre de soude sur un sel de manganèse. Il se forme un précipité blanc qui est très peu soluble.

Le biborate s'obtient de la même manière, en remplaçant le borate neutre de soude par une solution de borax ; c'est un sel

blanc au moment de la précipitation, mais qui devient jaune assez rapidement. Il est plus soluble que le précédent et se dissout très-bien dans une solution de sulfate de magnésie. Aussi la magnésie empêche-t-elle ce sel de ce précipiter. Lorsqu'on le chauffe, il devient marron, puis brun, et ne fond qu'à une température très-élevée.

Brongniart a obtenu des cristaux éclatants d'un beau vert, en fondant de l'acide borique avec de l'oxyde de manganèse.

En fondant un mélange de borax et d'oxyde de manganèse, il a obtenu des cristaux prismatiques assez gros de borate double de soude et de manganèse.

BORATE DE ZINC.

Le précipité qu'on obtient en traitant un sel de zinc en solution par une solution de borax, est blanc et soluble dans une solution d'acide borique; en fondant il donne un vert jaune.

Brongniart a obtenu des cristaux en fondant de l'oxyde de zinc avec de l'acide borique. D'après la composition de ces cristaux, on pourrait leur donner la formule

$$3ZnO,\ 2(BoO^3).$$

BORATE DE FER.

Borates de protoxyde. — Avec un borate neutre alcalin qu'on fait agir sur une solution de protoxyde de fer, on obtient un précipité blanchâtre qui a pour formule

$$FeO,\ BoO^3.$$

Ce précipité s'oxyde très-rapidement à l'air.

En remplaçant le borate neutre alcalin par un biborate, on obtient un précipité qui se décompose pendant les lavages et auquel l'eau enlève l'acide borique.

Ces borates sont assez facilement fusibles; mais Brongniart ne dit pas les avoir fait cristalliser.

Borates de sesquioxyde. — Par double décomposition on peut obtenir des borates correspondant aux précédents, qui tous les

deux sont rouge-brique et plus infusibles que les borates de protoxydes.

Brongniart a obtenu des cristaux de borate de sesquioxyde.

BORATE DE CHROME.

En précipitant une dissolution d'un sel de chrome par du borax, on obtient un sel bleu, qui est soluble dans un excès de réactif. (M. Berlin.)

BORATE DE NICKEL.

$$NiO, BoO^3,$$
$$NiO, 2(BoO^3).$$

Le borate neutre de nickel que j'ai obtenu par double décomposition, est d'un beau vert. Le biborate est seulement vert pâle, plus fusible et plus soluble que le précédent.

BORATE DE COBALT.

$$Co, BoO^3,$$
$$Co, 2(BoO^3).$$

Le borate neutre qu'on obtient en précipitant une solution d'un sel de cobalt par une solution de borate neutre alcalin, est bleu et insoluble dans un excès de réactif.

Le biborate est rose et s'obtient aussi par double décomposition; mais j'ai pu également le produire en faisant agir une solution concentrée d'acide borique sur le borate neutre, qui de bleu est devenu rose.

Par la fusion ces borates donnent des masses vitreuses d'un bleu très-intense.

En faisant bouillir pendant longtemps un mélange de borax et de chlorure de cobalt, j'ai obtenu, par le refroidissement, des cristaux roses qui ressemblaient beaucoup à ceux du borax. Ces cristaux contenaient un équivalent de soude, un équivalent de cobalt, un équivalent de chlore et deux équivalents d'acide borique. La forme des cristaux m'a porté à croire que ce sel est une combinaison de borax et de chlorure de cobalt; mais comme

je n'ai pu obtenir que des cristaux très-petits, je n'ai pas pu étudier leur forme d'une façon suffisante, et ce sel pourrait bien être une combinaison de chlorure de sodium et de borate de cobalt. Quoi qu'il en soit, traité par l'eau, il laisse un résidu de borate de cobalt.

BORATES D'URANIUM.

Le borate de protoxyde d'uranium est un précipité gris vert, peu stable; on l'obtient par double décomposition.

Le borate de peroxyde d'uranium obtenu par double décomposition se précipite sous forme d'une poudre jaune pâle.

(M. Frémy.)

J'ai obtenu, pour double décomposition, un borate neutre d'uranium qui est beaucoup plus jaune que le précédent et qui a pour composition

$$U^2O^3, BoO^3.$$

Il faut donc admettre dans ce sel la présence du radical uranyl U^2O^2, qui existe dans les autres sels d'uranium comme l'a démontré M. Peligot.

BORATE DE CADMIUM.

Une solution de borax versée dans une dissolution de sulfate de cadmium précipite une poudre blanche presque insoluble dans l'eau. (M. Frémy.)

BORATE DE MOLYBDÈNE.

$$MbO^2, (BoO^3)^2.$$

Ce borate se prépare par double décomposition, en faisant agir du borate d'ammoniaque sur du bichlorure de molybdène. Ce sel est insoluble et d'une couleur jaune de rouille. Le bioxyde de molybdène hydraté se dissout dans l'acide borique bouillant. On obtient une liqueur jaune qui, par l'évaporation, devient gélatineuse et dépose le sel neutre.

L'acide borique dissout aussi l'acide molybdique à l'ébullition;

si le dernier est en excès, la dissolution devient laiteuse par le refroidissement, et donne, après filtration et évaporation, un sel cristallisé incolore. L'alcool décompose ces cristaux, sépare une poudre jaune et dissout l'acide borique avec un peu d'acide molybdique. (M. Frémy.)

BORATE D'ÉTAIN.

On peut obtenir le borate de protoxyde d'étain par double décomposition, c'est une poudre blanche insoluble, qui fond difficilement en donnant un verre opaque.

BORATE DE BISMUTH.

Le borate de bismuth est insoluble dans l'eau, mais sa préparation par double décomposition, présente quelques difficultés. Pour empêcher le sel de bismuth, sur lequel on veut agir, d'être décomposé par l'eau, il faut lui ajouter une certaine quantité d'acide, qui exerce son action sur le borate de bismuth et qui fait en même temps précipiter une proportion assez notable d'acide borique libre.

Pour l'obtenir pur, j'ai décomposé par la chaleur un mélange de borate d'ammoniaque et de chlorure de bismuth. Ce sel fond à une chaleur modérée, et l'eau n'a pas d'action sur lui.

BORATES DE PLOMB.

$$PbO,\ BoO^3,$$
$$2PbO,\ 3(BoO^3)4Ho,$$
$$PbO,\ 2(BoO^3)4Ho.$$

M. H. Rose qui a étudié ces borates avec beaucoup de soin, n'a pas pu éclaircir complétement ce sujet.

Il a trouvé que le borate neutre de soude en agissant sur de l'azotate de plomb, forme des sels basiques composés de borate neutre de plomb combiné à de l'oxyde de plomb. Ainsi, en mêlant des solutions froides, et renfermant chacune un équivalent de ces sels, il a obtenu un composé qu'il représente par la formule

$PbO, HO, 3(PbO, BoO^3, HO)HO.$

Par les lavages ce sel devient :

$PbO, HO, (PbO, BoO^3, HO).$

Si on opérait avec des solutions chaudes et également chargées, on obtiendrait le dernier de ces sels, mais les lavages le transformeraient en :

$5(PbO, HO) 3(PbOHO).$

Suivant le même chimiste, le biborate de soude pourrait donner, en opérant avec des liqueurs froides,

$(PbO, 2BoO^3, HO) 8(PbO, BoO^3, HO).$

qui par les lavages devient du borate neutre de plomb.

Si les solutions étaient très-étendues on obtiendrait

$4(PbO, HO), 5(PbO, BoO^3, HO).$

Des liqueurs chaudes et concentrées produisent le composé

$(PbO, HO), 5(PbO, BoO^3), HO).$

Si on lave ce sel à l'eau chaude, il devient :

$(PbO, HO), 3(PbO, BoO^3, HO).$

Enfin si en agissant toujours à chaud on employait des liqueurs étendues, le précipité formé aurait pour composition

$(PbO, HO), (PbO, BoO^3, HO).$

Le sexquiborate de plomb se prépare en décomposant une solution bouillante d'azotate de plomb, par un grand excès de borax.

Quoi qu'il en soit, tous ces borates sont très-fusibles, et donnent de beaux verres, surtout lorsqu'ils sont mélangés à des borates alcalins.

BORATE DE THALLIUM.

Découvert en 1861 par M. Crookes, d'après la belle raie verte qu'il donne environ à la 120e division du spectre, ce métal a été isolé et étudié par M. Lamy. La place de ce nouveau métal n'est pas encore bien définie. Les uns s'appuyant surtout sur ses propriétés chimiques le placent à côté du potassium, les autres le mettent à côté du plomb, auquel il ressemble surtout par ses propriétés physiques.

M. Lamy a montré que le silicate de thallium est appelé à rendre de grands services à l'industrie, puisqu'il donne un verre aussi dense et aussi réfringent, que le silicate de plomb, et de plus qu'il possède toutes les qualités des verres à base de potasse.

Par analogie j'ai pensé que le borate de thallium serait intéressant à étudier mais mon étude est à peine commencée. Une solution d'azotate de thallium est précipitée par une solution de borate de soude. Ce précipité est presque marron. En le lavant avec de l'alcool et faisant brûler cet alcool, j'ai toujours obtenu une flamme verte. Mais l'acide borique et le thallium colorent tous deux les flammes en vert, et je n'ai pas encore pu m'assurer si la coloration était produite par du thallium, par de l'acide borique, ou par du borate de thallium.

BORATE DE CUIVRE.

Le borate de cuivre que l'on peut obtenir par double décomposition, en faisant agir une solution de borax, sur une solution de sulfate de cuivre, est un sel dont la composition est variable avec la température et la concentration des liqueurs, il est vert-pâle et se décompose pendant les lavages. En fondant il donne un verre opaque vert. Brongniart n'a pas pu le faire cristalliser.

BORATE DE MERCURE.

Le borate de mercure ne peut se préparer par double décomposition. L'oxyde de mercure, ne se dissout pas dans une solution d'acide borique. On est obligé, pour obtenir ce sel, de chauf-

fer un équivalent d'acide borique cristallisé, et un équivalent d'oxyde de mercure. On obtient alors une masse fondue d'un gris jaune, qui est décomposée par l'eau bouillante.

Si on fait agir de l'oxyde de mercure sur du borate d'ammoniaque, il se forme un composé peu défini, qui paraît être le résultat d'une combinaison de l'acide borique avec la base ammonio-mercurique.

BORATE D'ARGENT.

Le borax produit dans une dissolution d'azotate d'argent neutre, un précipité blanc, pesant, cristallin, presque insoluble dans l'eau, et qui a pour formule (H. Rose).

$$AgO, BoO^3.$$

Si on mélange deux solutions froides et concentrées, contenant l'une, un équivalent d'azotate d'argent ; l'autre, un équivalent de borax, on obtient un précipité blanc, ayant pour formule $3AgO, 4BoO^3$; par les lavages ce précipité perd un équivalent d'acide borique.

Enfin, si on agit sur des liqueurs très-étendues, le précipité qu'on obtient est brun-olive et complétement formé d'oxyde d'argent.

Par la chaleur le borate d'argent se décompose, l'oxygène se dégage et l'argent est réduit à l'état métallique.

Vu : bon à imprimer,
Le Directeur de l'École de pharmacie,

BUSSY.

Permis d'imprimer.
Le Vice-recteur de l'Académie de Paris,

A. MOURIER.



TABLE DES MATIÈRES.

Paris. — Imprimé par E. Thunot et Ce, rue Racine, 26.



